

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CLIX.

**I. Ueber die Wärmeleitung von Gasen und Dämpfen und die Abhängigkeit der specifischen Wärmen derselben von der Temperatur;
von A. Winkelmann.**

Für die Gase, Luft, Wasserstoff und Kohlensäure habe ich in meiner zweiten Abhandlung¹⁾ über die Wärmeleitung der Gase die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur untersucht und gezeigt, daß der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff sehr nahe mit den Ausdehnungscoefficienten übereinstimmt. Dem gefundenen Werthe des Temperaturcoefficienten haftete aber, wie ich schon damals bemerkte, dadurch eine gewisse Unsicherheit an, daß die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur nicht genau bekannt war. Um diesen Mangel zu heben, habe ich selbst die Untersuchung durchgeführt. Dieselbe hat das unerwartete Resultat²⁾ ergeben, daß die specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur nicht zu- sondern abnimmt.

Es wird durch dieses Ergebnis der Temperaturcoefficient für die Wärmeleitung bedeutend verkleinert, so daß statt des Werthes 0,00365, jetzt 0,00277 erhalten wird³⁾. Wenn man wegen der geringen Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur, diese Abnahme selbst noch nicht als hinreichend sicher constatirt ansehen

1) Diese Annalen Bd. CLVII, S. 497.

2) Seite 152 des vorigen Hefts.

3) Siehe §. 1 dieser Arbeit.

will, und die specifische Wärme des Quecksilbers constant setzt, so erhält man für den Temperaturcoefficienten den Werth 0,00305.

Für die Kohlensäure war ein größerer Werth für den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung gefunden worden, als für Luft und Wasserstoff. Durch die Aenderung in der specifischen Wärme des Quecksilbers wird auch dieser bedeutend heruntergedrückt; das Verhältniß desselben zu jenem der beiden permanenten Gase wird aber *nicht* geändert.

Wie schon in der früheren Arbeit erwähnt wurde, findet der größere Werth des Temperaturcoefficienten für die Kohlensäure in dem Wachsen der specifischen Wärme des Gases mit der Temperatur seine Erklärung. Bezeichnet man die Wärmeleitung eines Gases bei 0° mit k_0 , bei t° mit k_t , so kann man setzen

$$k_0 = A \cdot c_0$$

$$k_t = A \cdot c_t \cdot (1 + \beta t).$$

Es bedeutet hier A eine Constante, die nur von der Natur des Gases abhängt, c_0 und c_t die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen bei 0° resp. t° , und β einen Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung, welcher von der Natur des Gases unabhängig ist. Das Verhältniß der Wärmeleitung bei t° zu jener bei 0°

$$\frac{k_t}{k_0} = \frac{c_t}{c_0} (1 + \beta t) \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

ist von der GröÙe $\frac{c_t}{c_0}$ bedingt.

Da nun für Luft und Wasserstoff die specifische Wärme als unabhängig von der Temperatur zu betrachten, also

$$\frac{c_t}{c_0} = 1$$

zu setzen ist, so giebt die Untersuchung dieser beiden Gase in Bezug auf die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur den Werth β . Wird dann für ein anderes Gas, dessen specifische Wärme nicht von der

Temp
so lä

also c

D

gang,

sproch

bewog

D

von E

fischer

veranl

in der

eifisch

Kohlen

niak.

beobac

Wege

teresse

Unters

kohlen

Es

des Te

und W

sich fü

silbers

Die

die Gl

bestimm

Um

nahme

1) Dies

Temperatur unabhängig ist, das Verhältniß $\frac{k_t}{k_0}$ bestimmt, so läßt sich hieraus nach Gleichung (1)

$$\frac{c_t}{c_0},$$

also die Aenderung der specifischen Wärme berechnen.

Die vorhergehende Betrachtung enthält den Gedankengang, den ich schon in der früheren Abhandlung ausgesprochen habe und der mich zu der vorliegenden Arbeit bewogen hat.

Die kürzlich erschienene interessante Untersuchung von E. Wiedemann ¹⁾ über die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Gase von der Temperatur hat mich veranlaßt, besonders jene Gase zu untersuchen, bei denen in der erwähnten Abhandlung eine Aenderung in der specifischen Wärme constatirt war. Es sind dies außer der Kohlensäure die Gase Aethylen, Stickoxydul und Ammoniak. Eine Vergleichung der direct durch Wiedemann beobachteten Werthe mit jenen auf einem ganz anderen Wege gefundenen schien mir von einem besonderen Interesse zu seyn. Außer den erwähnten Gasen ist die Untersuchung noch auf die Dämpfe von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether ausgedehnt.

§. 1.

Neue Berechnung der früher erhaltenen Resultate.

Es ist zunächst nothwendig, die frühere Bestimmung des Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff nach dem Resultate zu corrigiren, welches sich für die Aenderung der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur ergeben hat.

Die specifische Wärme des Quecksilbers bei t^0 ist durch die Gleichung

$$c_t = 0,03336 - 0,0000069 \cdot t$$

bestimmt.

Um den Einfluß hervortreten zu lassen, den die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der

1) Diese Annalen Bd. CLVII, S. 1.

Temperatur hervorbringt, theile ich auch das Ergebniss mit, welches unter Voraussetzung einer constanten specifischen Wärme des Quecksilbers erhalten wurde.

Die direct beobachteten Werthe der Verhältnisse der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff bei den Temperaturen T und τ waren für die drei Apparate, die zur Verwendung kamen, nach der früheren Arbeit, folgende:

	T	τ
$A_1 = 1,3289$	109,0	7,5
$A_2 = 1,3063$	107,7	7,4
$A_3 = 1,3272$	108,0	7,6.

Unter Annahme der Constanz der specifischen Wärme des Quecksilbers ist an diesen Werthen nur eine Correction anzubringen, die daher rührt, daß die Gefäße der Apparate in der höheren Temperatur, in Folge der stärkeren Ausdehnung des Quecksilbers als des Glases, eine geringere Gewichtsmenge Quecksilber, als in der unteren Temperatur enthielten (vgl. §. 14 d. früheren Arbeit). Es sind deshalb die Werthe mit 0,9847 zu multipliciren und man erhält daher die corrigirten Werthe \bar{A}

$$\bar{A}_1 = 1,3086$$

$$\bar{A}_2 = 1,2863$$

$$\bar{A}_3 = 1,3069.$$

Aus diesen Werthen ergiebt sich der Temperaturcoefficient β in der Formel

$$k_t = k_0 (1 + \beta t)$$

nach der Gleichung

$$\bar{\beta} = \frac{\bar{A} - 1}{T - \bar{A} \cdot \tau}$$

$$\bar{\beta}_1 = 0,003111; \quad \bar{\beta}_2 = 0,002915; \quad \bar{\beta}_3 = 0,003128$$

$$\text{Mittel } \bar{\beta} = 0,00305.$$

Unter Rücksicht auf die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur sind die Werthe \bar{A} mit dem Factor 0,9793 zu multipliciren; man

erhält
ten $\bar{\beta}$.

De
peratur
ist, w
nach C
zu setz

Die
rie Ma
erwähn
und §.
bestim
durch
derung
Tempe
Bestäti
liefert
selbe
Wärme
wie je

Au
Wasser
gefund
und τ ,

Au
der W

Je

1) Sieh

erhält dann die Werthe \bar{A} und die Temperaturcoefficienten $\bar{\beta}$.

$$\bar{A}_1 = 1,2814$$

$$\bar{\beta}_1 = 0,002831$$

$$\bar{A}_2 = 1,2596$$

$$\bar{\beta}_2 = 0,002638$$

$$\bar{A}_3 = 1,2798$$

$$\bar{\beta}_3 = 0,002845.$$

$$\text{Mittel } \bar{\beta} = 0,00277.$$

Der Werth $\bar{\beta}$ stimmt jetzt sehr nahe mit dem Temperaturcoefficienten für die Reibung überein; für diesen ist, wie schon in der vorigen Arbeit erwähnt wurde, nach O. E. Meyer 0,00273, nach v. Obermayer 0,00272 zu setzen.

Die früher angeführte Uebereinstimmung mit der Theorie Maxwell's ist aber jetzt nicht mehr vorhanden. Wie erwähnt, habe ich schon in der früheren Arbeit (§. 14 und §. 22) mehrfach darauf hingewiesen, daß dem damals bestimmten Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung dadurch eine gewisse Unsicherheit anhaftet, daß die Veränderung der specifischen Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur nicht genau bekannt und daher eine volle Bestätigung des Maxwell'schen Gesetzes noch nicht geliefert sey. Die mitgetheilten Versuche haben gegen dasselbe entschieden, so daß der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung dem Resultate Maxwell's eben so wenig, wie jenem von Clausius folgt.

Aus der Vergleichung der Abkühlungsconstanten von Wasserstoff und Kohlensäure waren folgende Werthe B gefunden; dieselben gelten für dieselben Temperaturen T und r , wie die eben mitgetheilten Werthe A .

$$B_1 = 1,3104; \quad B_2 = 1,2817; \quad B_3 = 1,3019.$$

Aus diesen Werthen ergeben sich die Verhältnisse C der Wärmeleitungsfähigkeit nach der Formel¹⁾

$$C = B + (A - B)m.$$

Je nachdem man die specifische Wärme des Queck-

1) Siehe §. 18 der früheren Arbeit.

silbers als constant, oder als mit wachsender Temperatur abnehmend betrachtet, erhält man die Werthe \bar{C} und \bar{C}

$$\begin{array}{ll} \bar{C}_1 = 1,4822 & \bar{C}_1 = 1,4515 \\ \bar{C}_2 = 1,5158 & \bar{C}_2 = 1,4844 \\ \bar{C}_3 = 1,5430 & \bar{C}_3 = 1,5111. \end{array}$$

Die Temperaturcoefficienten γ der Kohlensäure werden hiernach

$$\begin{array}{ll} \bar{\gamma}_1 = 0,004930 & \bar{\gamma}_1 = 0,004602 \\ \bar{\gamma}_2 = 0,005345 & \bar{\gamma}_2 = 0,005009 \\ \bar{\gamma}_3 = 0,005639 & \bar{\gamma}_3 = 0,005296 \end{array}$$

$$\text{Mittel } \gamma = 0,00530 \quad \text{Mittel } \bar{\gamma} = 0,00497$$

Wie man sieht, sind auch diese Werthe gegenüber dem früher bestimmten 0,00600¹⁾ bedeutend vermindert; das Verhältniß

$$\frac{1 + \gamma \cdot 100}{1 + \bar{\gamma} \cdot 100}$$

wird aber, wie ich schon in der Einleitung andeute, nicht geändert. Nach der früheren Bestimmung erhält man

$$\frac{1,600}{1,365} = 1,172,$$

nach der jetzigen

$$\frac{1,530}{1,305} = 1,172$$

oder

$$\frac{1,497}{1,277} = 1,172.$$

Der Grund dieser Constanz ist leicht zu übersehen. Bezeichnet man die Leitungsfähigkeit der Kohlensäure mit k_t , jene des Wasserstoffs mit w_t bei der Temperatur t , so ist das Verhältniß

- 1) In der früheren Arbeit §. 18 steht anstatt 0,00600 der Werth 0,00590. Es finden sich in den dort mit β bezeichneten Werthen kleine Fehler, während die Größen C , aus denen sie berechnet waren, richtig angegeben sind. Die richtigen Werthe für β sind

$$\left. \begin{array}{l} \beta_1 = 0,00555 \\ \beta_2 = 0,00606 \\ \beta_3 = 0,00638 \end{array} \right\} \text{Mittel } \beta = 0,00600.$$

$$\frac{1 + \gamma \cdot 100}{1 + \beta \cdot 100} = \frac{\frac{k_{100}}{k_0}}{\frac{w_{100}}{w_0}}.$$

Da durch eine veränderte Annahme der Abhängigkeit der specifischen Wärme des Quecksilbers von der Temperatur, die Größen $\frac{k_{100}}{k_0}$ und $\frac{w_{100}}{w_0}$ mit demselben Factor zu multipliciren sind, so wird der Quotient dieser beiden Größen hierdurch nicht geändert.

Auch die Bestimmung der Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur wird durch die neuen Resultate der Aenderung der specifischen Wärme des Quecksilbers berührt. In der Gleichung

$$s_r = s_0 \cdot a^r$$

war nach der früheren Bestimmung

$$a = 1,0094.$$

Es wird jetzt, wenn die specifische Wärme des Quecksilbers als constant betrachtet wird

$$\bar{a} = 1,0089$$

oder unter Annahme der Abnahme der specifischen Wärme

$$\bar{\bar{a}} = 1,0087.$$

§. 2.

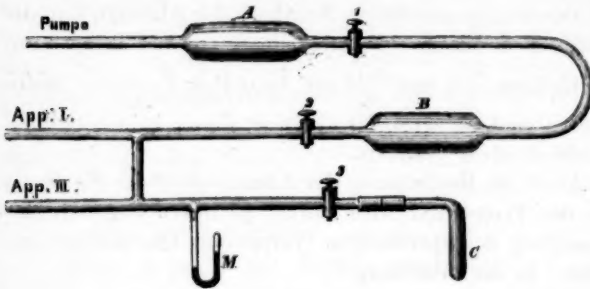
Beschreibung der neuen Versuche.

Zu den Untersuchungen wurden nur die Apparate I und III verwendet¹⁾, da der App. II wie schon früher erwähnt, weniger genaue Resultate lieferte und eine durchgängig doppelt geführte Untersuchung auch als ausreichend angesehen werden konnte.

Durch eine einfache Vorrichtung an der Quecksilberluftpumpe wurde es erreicht, daß beide Apparate gleichzeitig gefüllt werden konnten. Die Füllung geschah beim Aethylen und Stickoxydul ganz in derselben Weise, wie bei den früheren Untersuchungen.

1) Siehe die frühere Arbeit. Die Dimensionen der Apparate sind dort im §. 2 angegeben.

Für die Dämpfe und das Ammoniak war die Zusammenstellung folgende. An die Pumpe, welche die Röhre A (siehe nebenstehende Figur) mit Phosphorsäure gefüllt



dauernd besitzt, war zunächst die Röhre B gelegt, welche ebenfalls mit Phosphorsäure gefüllt war; der Glashahn 2 schließt dieselbe ab. Ein doppel T-förmiges Glasrohr gestattete dann eine dreifache Communication, zunächst mit den beiden Apparaten I und III und dann mit der geschlossenen Röhre C; letztere konnte durch den Hahn 3 abgeschlossen werden. Die abwärts gehende Röhre M stellt ein kleines Quecksilbermanometer dar; dasselbe war zur Messung des Druckes in den Apparaten beim Abschlufs der Hähne 2 und 3 angebracht.

Die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, wurde in eine kleine Kugel mit ausgezogener Spitze gefüllt und letztere nach der Füllung abgeschmolzen. Die gefüllte Kugel wurde in die Röhre C gelegt und diese mit der Pumpe verbunden. Nachdem dann die Apparate und Röhrenleitungen ebenso wie C möglichst ausgepumpt waren, wurde der Hahn 3 geschlossen und die in C befindliche Kugel durch Erwärmung gesprengt.

Da die Apparate bis zur Temperatur 0° abgekühlt werden sollten und auch hier der Dampf noch nicht gesättigt seyn durfte, war es am zweckmäßigsten die Röhre C mit einer Kältemischung zu umgeben und einige Zeit hierin zu belassen, ohne dafs der Hahn 3 wieder geöffnet

wurde
der F
und
Röhre
dann
Zur I
der F
diese
E
Dampf
zurück
auf d
const
gema
wie d
vorhe
Die V
geföh
const
von
war,
Bei d
Thats
geseh
einer
dester
Bezu
von
mitge
achtu

In
kühlu
Weis
Beob

wurde. Es destillirte dann die Flüssigkeit, die sich in der Röhrenleitung vom Hahne 3 bis zur Biegung befand und nicht von der Kältemischung umgeben war, in die Röhre *C* hinüber. Nach Schließung des Hahnes 2 wurde dann der Hahn 3 geöffnet, um die Apparate zu füllen. Zur Entfernung der letzten Spuren von Luft, wurde nach der Füllung von Neuem wieder ausgepumpt und mehrfach diese Operation wiederholt.

Es liefs sich leicht constatiren, ob die Füllung mit dem Dampf so vollkommen erreicht war, daß die etwa noch zurückgebliebenen Gasmengen keinen merkbaren Einfluß auf die Resultate ausübten. Nachdem die Abkühlungsconstante einer Füllung, die in der eben erwähnten Art gemacht, untersucht war, wurden die Apparate ebenso wie die Pumpe mit Wasserstoff gefüllt und erst dann nach vorhergehender Evacuation die Füllung mit Dampf bewirkt. Die Versuche dieser Art wurden mit Wasserdampf durchgeführt und es zeigte sich, daß die erhaltenen Abkühlungsconstanten fast identisch dieselben waren, gleichgültig ob von Luft oder Wasserstoff aus das Vacuum hergestellt war, um die nachfolgende Füllung eintreten zu lassen. Bei den übrigen Dämpfen durfte nach Constatirung dieser Thatsache von einer jedesmaligen Controle dieser Art abgesehen werden. Um aber auch hier die Ueberzeugung einer guten Füllung zu gewinnen, wurde dieselbe mindestens zwei Mal vorgenommen, und jede einzelne in Bezug auf ihre Abkühlungsconstanten durch zwei Reihen von Beobachtungen untersucht, so daß für jede später mitgetheilte Abkühlungsconstante mindestens vier Beobachtungsreihen vorliegen.

§. 3.

Die beobachteten Abkühlungsconstanten.

Im Folgenden theile ich die direct beobachteten Abkühlungsconstanten $v. \log e$ mit, welche ganz in derselben Weise bestimmt sind, wie die Mittelwerthe der einzelnen Beobachtungen in der früheren Arbeit. Neben den Tem-

peraturen, auf welche sich dieselben beziehen, sind auch die Drucke angegeben, unter denen die Apparate gefüllt waren.

1. Aethylen. C_2H_4 .

Das Gas ist durch Erhitzen von Schwefelsäure und Alkohol entwickelt und durch Kalilauge gewaschen.

Apparat I.		Apparat III.		
v. log e	Temperatur	v. log e	Temperatur	Druck
0,0003705	7,4	0,0003867	7,5	5 ^{mm}
0,0007307	108,7	0,0008282	107,9.	

2. Stickoxydul. N_2O .

Das Gas wurde durch Erhitzen von Ammoniumnitrat dargestellt und durch Kalilauge und eine Lösung von Eisenvitriol geleitet.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0003453	7,4	0,0003665	7,6	5 ^{mm}
0,0006567	108,9	0,0007740	108,0.	

3. Wasserdampf. H_2O .

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0003527	7,4	0,0003733	7,6	5 ^{mm}
0,0006736	108,9	7862	108,0.	

4. Alkoholdampf. C_2H_5O .

Der Alkohol war durch getrocknetes Kupfervitriol so lange entwässert, bis dieses sich nicht mehr blau färbte.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0003113	7,4	0,0003464	7,6	11 ^{mm} ,6
0,0006446	108,9	0,0007626	108,0.	

5. Schwefelkohlendampf. CS_2 .

Die Darstellung des verwandten Präparates, ebenso wie die des später angeführten Aethers verdanke ich der Freundlichkeit meines Collegen, Hrn. Dr. Brühl.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0002470	7,4	0,0003024	7,6	10 ^{mm}
0,0005312	108,7	6879	107,9.	

6. Ammoniak. NH_3 .

Dasselbe wurde aus einer Mischung von Chlorammonium und Kalk durch Erwärmen entwickelt und durch Kalihydrat und ungelöschten Kalk getrocknet. Das kleine Gasometer, in welchem es über Quecksilber aufgefangen war, wurde an die Stelle der Röhre *C* gebracht.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0004118	7,4	0,0004112	7,6	12 ^{mm}
0,0507783	108,7	0,0008591	107,9.	

7. Aether. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Apparat I.		Apparat III.		Druck
0,0003107	7,4	0,0003425	7,6	10 ^{mm}
0,0006515	108,9	0,0007711	108,0.	

§. 4

Berechnung der Wärmeleitung und der Temperaturcoefficienten.

Zur Bestimmung der Temperaturcoefficienten hat man nach §. 18 der früheren Arbeit zunächst das Verhältniß *C* der Wärmeleitung des Gases bei den Temperaturen *T* und *τ* zu bilden. Es ist

$$C = B + (A - B)m.$$

Es bezeichnet hier *A* das Verhältniß der Wärmeleitung von Wasserstoff oder Luft für dieselben Temperaturen *T* und *τ*, welches sich aus der früheren Arbeit ergibt. Werden die Abkühlungsconstanten mit

$$V_{w,T}$$

für Wasserstoff, und mit

$$V_{l,T}$$

für Luft bezeichnet, so ist

$$A = \frac{V_{w,T} - V_{l,T}}{V_{w,\tau} - V_{l,\tau}}.$$

Die Gröfse B ist in derselben Weise zu bilden, nur tritt für V_t die Abkühlungsconstante des zu untersuchenden Gases x , also V_x ein. Es ist

$$B = \frac{V_{w,t} - V_{x,t}}{V_{w,t} - V_{x,t}}.$$

m giebt das Verhältniß der Leitung des Wasserstoffs zu der des Gases x bei der Temperatur t an; daher nach der früheren Bezeichnung

$$m = \frac{w_t}{x_t}.$$

Mit Ausnahme des Aethylens und Stickoxyduls ist für die untersuchten Gase m nicht direct bestimmt. Es läßt sich dasselbe aber aus den vorliegenden Werthen ableiten, sobald die Gröfse der Strahlung s_t bekannt ist.

Es ist nämlich

$$V_{w,t} = w_t + s_t$$

$$V_{x,t} = x_t + s_t$$

daher

$$\frac{w_t}{x_t} = \frac{V_{w,t} - s_t}{V_{x,t} - s_t}.$$

Für s_t ist nun gefunden (§. 19).

Apparat I.	
0,0001512	} Mittel 0,0001497.
0,0001483	

Apparat III.	
0,0002228	} Mittel 0,0002268.
0,0002307	

Setzt man diese Werthe ein, so erhält man aus den beobachteten Abkühlungsconstanten, die Gröfßen m . Bei der Bildung des Mittels von m ist dem Werthe, der sich aus den Zahlen des Apparats I ergab, das doppelte Gewicht beigelegt, weil bei diesem die Strahlung kleiner ist und daher die Bestimmung von m bei gleichen Beobachtungsfehlern eine genauere seyn muß.

Für die Gröfßen m wurden folgende Werthe gefunden:

	<i>m</i>		
	Apparat I.	Apparat III.	Mittel
Wasserdampf	8,79	9,07	8,88
Alkoholdampf	11,04	11,12	11,07
Schwefelkohlenstoffdampf	18,34	17,58	18,08
Ammoniak	6,81	7,17	6,93
Aetherdampf	11,08	11,49	11,22.

Die Unterschiede, die sich aus der Berechnung der beiden Apparate ergeben, sind für sich betrachtet, ziemlich bedeutend; bedenkt man aber die Art der Berechnung, so erkennt man leicht, daß dieselben durch sehr kleine Beobachtungsfehler erklärt werden. Der größte Unterschied zeigt sich beim Schwefelkohlenstoff; unter Voraussetzung eines Fehlers von 1 Proc. in der beobachteten Abkühlungsconstante beim Apparat III erhält man statt 17,58 die Zahl 18,31, die den Unterschied in den Resultaten der beiden Apparate fast vollständig verschwinden läßt. Der Schwefelkohlenstoffdampf leitet nach den obigen Zahlen am schlechtesten die Wärme, dann folgt Aether und Alkoholdampf, welche auch noch beide schlechter als die Kohlensäure leiten.

Im Folgenden sind die Werthe zusammengestellt, die sich als Verhältniszahlen der Wärmeleitung bei den Temperaturen T und t aus den früher mitgetheilten Abkühlungsconstanten ergeben. Anstatt der unmittelbar berechneten Werthe C , sind die Werthe \bar{C} und \bar{C} angegeben, welche zu C in der Beziehung

$$\bar{C} = C \cdot 0,9847$$

$$\bar{C} = C \cdot 0,9847 \cdot 0,9793$$

stehen.

Es stellt dann entsprechend der früheren Bezeichnungsweise (siehe §. 1 dieser Arbeit) \bar{C} das gesuchte Verhältniß dar unter Annahme einer constanten specifischen Wärme des Quecksilbers, \bar{C} dasselbe unter Annahme einer mit wachsender Temperatur abnehmenden specifischen

Wärme des Quecksilbers. Die Indices 1 und 3 beziehen sich auf die Apparate I und III.

Für Aethylen ist $m = 8,03$

„ Stickoxydul ist $m = 9,16$

zu setzen ¹⁾.

	\bar{C}_1	\bar{C}_1	T	τ	\bar{C}_3	\bar{C}_3	T	τ
Aethylen	1,5736	1,5410	108,8	7,5	1,6043	1,5710	108,0	7,6
Stickoxydul	1,4081	1,3789	„	„	1,4633	1,4329	„	„
Wasserdampf	1,4386	1,4088	108,9	„	1,4795	1,4439	„	„
Alkoholdampf	1,6318	1,5980	„	„	1,6221	1,5885	„	„
Schwefelkohlenstoffdampf	1,5716	1,5390	108,8	„	1,6007	1,5676	„	„
Ammoniak	1,5108	1,4794	„	„	1,5494	1,5172	„	„
Aetherdampf	1,6857	1,6508	108,9	„	1,7310	1,6952	„	7,5

Aus diesen Zahlen ergeben sich die Temperaturcoefficienten $\bar{\gamma}$ oder $\bar{\gamma}$ nach der Gleichung

$$\bar{\gamma} = \frac{\bar{C} - 1}{T - \bar{C} \cdot \tau}.$$

Es verhält sich also die Wärmeleitung eines Gases bei τ^0 zu jener bei 0^0 , wie $(1 + \bar{\gamma} \cdot \tau) : 1$

	$\bar{\gamma}_1$	$\bar{\gamma}_3$	Mittel $\bar{\gamma}$	$\bar{\gamma}_1$	$\bar{\gamma}_3$	Mittel $\bar{\gamma}$
Aethylen	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Stickoxydul	5913	6308	6110	5560	5942	5751
Wasserdampf . . .	4156	4781	4468	3847	4452	4149
Alkoholdampf . . .	4471	4954	4712	4154	4623	4388
Alkoholdampf . . .	6534	6501	6517	6165	6130	6147
Schwefelkohlenstoffdampf	5887	6270	6078	5534	5900	5717
Ammoniak	5239	5711	5475	4902	5354	5128
Aetherdampf	7106	7695	7400	6737	7287	7012
Kohlensäure			5300			4970

1) Diese Ann. Bd. CLVI, S. 527.

Die Temperaturcoefficienten γ entsprechen dem Werthe 0,00277, welcher für Luft und Wasserstoff gefunden wurde; dieselben sind daher als das erste Ergebniss der Versuche hinzustellen. In Bezug auf die Genauigkeit der Resultate erlaube ich mir auf den §. 18 der vorigen Arbeit zu verweisen; die Unsicherheit beträgt etwa 7 Proc. des gefundenen Werthes.

Mit Ausnahme der Werthe für Alkohol sind bei allen untersuchten Substanzen, die Werthe, welche der Apparat I für den Temperaturcoefficienten geliefert hat, kleiner als jene durch den Apparat III gewonnenen. Da in jede Bestimmung von C derselbe Werth A eingeht, so erklärt sich dieser Umstand durch einen kleinen Fehler, welcher in A_1 oder A_2 gemacht wurde. Der größte Unterschied findet sich nach obigen Zahlen beim Stickoxydul; ein Fehler von 0,5 Proc. in der Bestimmung von A_1 gleicht diesen Unterschied aber vollständig aus; es hat daher das Ergebniss nichts Auffallendes. Die Genauigkeit der erlangten Resultate für die Temperaturcoefficienten ist freilich nur eine geringe; ich glaube indess, daß sich eine größere Genauigkeit vorläufig nicht erzielen läßt. Die directen Beobachtungen beziehen sich auf die Bestimmung des Verhältnisses der Wärmeleitung bei zwei verschiedenen Temperaturen, und es geht eben in die Berechnung der obigen Werthe die Differenz zweier solcher Verhältnisse, nämlich $(A - B)$ ein, die nothwendig eine in Beziehung zu ihrer GröÙe sehr beträchtliche Unsicherheit mit sich führt.

§. 5.

Bestimmung der Aenderung der specifischen Wärme der untersuchten Gase und Dämpfe mit der Temperatur.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, läßt sich aus dem Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung die Aenderung der specifischen Wärme der Gase mit der Temperatur ableiten.

Das Verhältniß der Wärmeleitung eines Gases bei der Temperatur 100° , zu jener bei der Temperatur 0° ist

$$\frac{k_{100}}{k_0} = 1 + 100 \cdot \gamma.$$

Bezeichnet man den Temperaturcoefficienten für die permanenten Gase mit β , und die spezifische Wärme des untersuchten Gases für constantes Volumen bei 100° mit c_{100} , bei 0° mit c_0 , so erhält man nach beiden bisher aufgestellten Theorien von Clausius und Maxwell die Gleichung

$$1 + 100 \cdot \gamma = \frac{c_{100}}{c_0} (1 + 100 \cdot \beta).$$

Es bestimmt sich hieraus das Verhältniß $\frac{c_{100}}{c_0}$. Ich hebe nochmals hervor (vgl. §. 1), daß die GröÙe $\frac{c_{100}}{c_0}$ vollständig unabhängig von der Aenderung ist, die man für die spezifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur annimmt.

Man erhält die Werthe:

	$\frac{c_{100}}{c_0}$
Aethylen	1,233
Stickoxydul	1,108
Wasserdampf	1,127
Alkoholdampf	1,264
Schwefelkohlenstoffdampf	1,231
Ammoniak	1,184
Aetherdampf	1,332
Kohlensäure	1,172.

Die Genauigkeit der Werthe $\frac{c_{100}}{c_0}$ würde entsprechend der Angabe von 7 Proc. bei den Temperaturcoefficienten, hier auf 3 bis 4 Procent festzustellen seyn.

Die Gase und Dämpfe sind bei einem so geringen Drucke (4 bis 12^{mm}) untersucht, daß man nach den Untersuchungen Regnault's ¹⁾ und Herwig's ²⁾ wohl anneh-

1) *Mémoires de l'Académie T. XXVI.*

2) Diese Ann. Bd. CXXXVII und CXLVII.

men darf, daß dieselben den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac nahezu folgen. Die Versuche beweisen dann in erster Linie ganz unmittelbar, daß die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur, die bisher bei höherem Druck constatirt ist, nicht den Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze zuzuschreiben ist. Ich bemerke, daß schon E. Wiedemann aus der geringen Aenderung, die die specifische Wärme des Ammoniaks erfährt, obwohl dasselbe sehr stark vom Mariotte'schen Gesetze abweicht, zu demselben Schlusse gelangt ist.

E. Wiedemann hat von den angeführten Körpern Kohlensäure, Aethylen, Stickoxydul und Ammoniak direct untersucht; für das Verhältniß der specifischen Wärme bei *constantem Druck* bei 100° zu jener bei 0°, welches mit $\frac{c'_{100}}{c'_0}$ bezeichnet werden möge, wurden folgende Werthe gefunden.

Kohlensäure	1,111
Aethylen	1,257
Stickoxydul	1,115
Ammoniak	1,061.

Vergleicht man diese Zahlen mit den von mir bestimmten, so ist die Uebereinstimmung für Aethylen und Stickoxydul eine befriedigende; für Kohlensäure und ganz besonders Ammoniak gehen aber die Werthe sehr weit auseinander. Es sind indess die Werthe der beiden Versuchsreihen nur dann unmittelbar vergleichbar, wenn das Verhältniß der specifischen Wärme bei constantem Druck zu jenem bei constantem Volumen von der Temperatur unabhängig ist. Die Versuche von E. Wiedemann beziehen sich auf die specifische Wärme bei constantem Druck, welcher etwas größer als der Druck einer Atmosphäre war. Für diesen Druck weichen die Gase aber vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ab, so daß auch das Verhältniß der specifischen Wärmen nicht constant ist.

Für die Kohlensäure ist die Aenderung des Verhältnisses
Poggendorff's Annal. Bd. CLIX.

nisses der specifischen Wärmen mit der Temperatur bestimmt¹⁾; man erhält für 0°

$$\frac{c'_0}{c_0} = 1,3220$$

für 100°

$$\frac{c'_{100}}{c_{100}} = 1,2603.$$

Es folgt daher

$$\frac{c_{100}}{c_0} = \frac{c'_{100}}{c'_0} \cdot \frac{1,3220}{1,2603} = 1,165.$$

Während also die directen Versuche Wiedemann's ergeben, daß die specifische Wärme der Kohlensäure bei *constantem Druck* von 0° bis 100° um 11,1 Proc. wächst, folgt aus denselben Versuchen unter Beachtung der Abnahme des Verhältnisses der specifischen Wärmen mit wachsender Temperatur, daß die specifische Wärme der Kohlensäure bei *constantem Volumen* von 0° bis 100° um 16,5 Proc. wächst. Diese letztere Zahl ist mit der von mir gefundenen, welche sich, wie erwähnt, auch auf die specifische Wärme bei constantem Volumen bezieht, zu vergleichen; ich erhalte für das Wachsthum derselben in dem gleichen Temperaturintervall 17,2 Proc. Die Uebereinstimmung dieser beiden Werthe ist eine sehr gute. Wenn sich das Resultat für weitere Gase bestätigt, so würde die interessante Folgerung sich ergeben, daß die Aenderung der specifischen Wärme bei *constantem Volumen* mit der Temperatur keine Function des Druckes ist. Denn die Versuche Wiedemann's sind bei Atmosphärendruck angestellt, während meine Versuche sich auf 5^{mm} Druck beziehen.

Nach den Rechnungen von Schröder van der Kolk ist die Aenderung des Verhältnisses der specifischen Wärme bei constantem Druck und bei constantem Volumen mit der Temperatur eine Function des Druckes, und zwar ist diese Aenderung um so kleiner je kleiner der Druck ist. Nimmt man an, daß bei dem Druck von 5^{mm} diese Aenderung

1) Schröder van der Kolk. Diese Annalen Bd. CXXVI, S. 333. — Röntgen. Diese Annalen Bd. CXLVIII, S. 610.

schon verschwindet, so daß das Verhältniß der specifischen Wärmen bei diesem Drucke unabhängig von der Temperatur ist, so folgt daraus, daß bei diesem Drucke die specifische Wärme bei *constantem Druck* um gleiche Procente wächst, als die specifische Wärme bei *constantem Volumen*; es würde also für die Kohlensäure die specifische Wärme bei constantem Druck im Intervall von 0° bis 100° bei dem Drucke von 5^{mm} um 17,2 Proc. wachsen. Da nun bei Atmosphärendruck die specifische Wärme bei constantem Druck in dem gleichen Temperaturintervall nur um 11,1 Proc. wächst, so folgt also, daß die Aenderung der specifischen Wärme bei *constantem Druck* mit der Temperatur eine Function des Druckes ist, und zwar eine solche, die mit wachsendem Drucke abnimmt.

Die erwähnte Beziehung würde sich als Consequenz aus der Gleichheit der specifischen Wärmen bei constantem Volumen unter verschiedenen Drucken ergeben, die aber, wie erwähnt, noch nicht sicher constatirt ist. Ich begnüge mich daher, darauf hingewiesen zu haben und behalte es weiteren Versuchen vor, eine Entscheidung zu bringen. Nur will ich noch die Bemerkung beifügen, daß sich aus dem Resultate, wenn es bestätigt würde, noch eine sehr werthvolle Erweiterung unserer Kenntnisse über die Aenderung der specifischen Wärme der Gase mit der Temperatur ableiten ließe. Die Aenderung der specifischen Wärme bei *constantem Volumen* mit der Temperatur wird hiernach *nur* durch die Arbeitsleistung bedingt, die bei der Temperaturerhöhung *im Molecül* zu leisten ist, während die Aenderung der specifischen Wärme bei *constantem Druck* mit der Temperatur nicht nur durch diese Arbeitsleistung, sondern auch durch jene, welche *zwischen* den Molecülen zu leisten ist, hervorgerufen wird.

Die Werthe, welche beiderseits für das Ammoniak erhalten sind, weichen sehr weit von einander ab. E. Wiedemann erhält

$$\frac{c'_{100}}{c'_0} = 1,061;$$

nach meinen Versuchen ist

$$\frac{c_{100}}{c_0} = 1,184.$$

Die beiden Werthe sind aber, wie schon hervorgehoben wurde, nicht mit einander vergleichbar, da sich die eine Bestimmung auf die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Druck mit der Temperatur, die andere auf die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen bezieht. Es sind für das Ammoniak die Gröfsen nicht bekannt, welche aus dem Verhältniſs $\frac{c'_{100}}{c'_0}$ die Gröſſe $\frac{c_{100}}{c_0}$ zu berechnen gestatten. Es würde hierzu nothwendig seyn, die Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen von der Temperatur, oder die Abweichung des Ammoniaks vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze als Function der Temperatur zu kennen. Wenn sich nun auch eine genaue Vergleichung nicht durchführen läſst, so zeigen die beiden Zahlen doch, daſs der Sinn der Differenz der richtige ist. Die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen ist bedeutend gröſser, als die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Druck. Dasselbe ist für die Kohlensäure gefunden und aus den Abweichungen der Kohlensäure von den Gasgesetzen abgeleitet. Da nun nach den Versuchen Regnault's das Ammoniak bei der Temperatur 7°,9 viel stärker vom Mariotte'schen Gesetze, als die Kohlensäure abweicht, so wird man nach Analogie der Kohlensäure erwarten müssen, daſs auch für das Ammoniak die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen, jene bei constantem Druck bedeutend übertrifft, und zwar in stärkerem Maafse, als dies bei der Kohlensäure der Fall ist. Nach dieser Bestimmungsweise kann also der Unterschied von

18,4 (für die Aenderung der spec. W. bei const. Vol.)
zu 6,1 (der Aenderung der spec. W. bei const. Druck),
nicht auffallend seyn, sondern stimmt vielmehr mit den

experi
überei

Da
chung
des A
Temp
auch
tat ve
W
Aethy
gleich
von R
riotte
als fü
sucht.

Di
samm

1)

2)

3)

A

experimentellen Daten, soweit solche vorliegen, genügend überein.

Da es sehr wünschenswerth ist, eine genaue Vergleichung zu erhalten, werde ich versuchen, die Abweichung des Ammoniaks von den Gasgesetzen als Function der Temperatur zu bestimmen. Es wird diese Untersuchung auch zeigen, ob das für die Kohlensäure erhaltene Resultat verallgemeinert werden darf.

Was schliesslich die Werthe von Stickoxydul und Aethylen angeht, so lässt sich auch hier eine genaue Vergleichung nicht durchführen. Für das erstere Gas ist aber von Regnault gezeigt, dass die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze bei der Temperatur $7^{\circ},9$ kleiner ist, als für die Kohlensäure; das Aethylen ist nicht untersucht.

Die Hauptresultate dieser Arbeit lassen sich so zusammenfassen:

- 1) Die Untersuchung der Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur giebt für Gase und Dämpfe ein Mittel, die Aenderung der specifischen Wärme derselben bei constantem Volumen mit der Temperatur zu bestimmen.
- 2) Für Kohlensäure ist der nach dieser Methode gefundene Werth für das Wachsthum der specifischen Wärme derselben bei constantem Volumen in Uebereinstimmung mit dem aus der Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Druck abgeleiteten. Für das Ammoniak lässt sich eine genaue Vergleichung aus Mangel an experimentellen Daten nicht durchführen, es scheint aber, dass auch hier die Uebereinstimmung besteht.
- 3) Die Untersuchung liefert, außer den Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung als neue experimentelle Daten, die Aenderung der specifischen Wärme bei constantem Volumen folgender Dämpfe: von Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether.

Aachen, Juni 1876.

II. Ueber die absoluten Phasenänderungen bei der Reflexion des Lichtes und über die Theorie der Reflexion; von W. Wernicke.

(Aus den Monatsberichten der Akademie vom Verf. mitgetheilt.)

Mit dem Worte „absolute Phasenänderung“ hat man zuweilen den Unterschied der beiden Phasenänderungen eines linear polarisirten Lichtstrahles bezeichnet, welcher unter demselben Einfallswinkel an zwei verschiedenen Substanzen reflectirt ist. In diesem Sinne aber ist passender der Ausdruck *relative Phasenänderung* zu verwenden, zumal eine Verwechslung desselben mit der, die elliptische Polarisation bedingenden, *Phasendifferenz* des senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisirten Lichtes nicht leicht möglich ist. Dem Begriff „absolut“ entsprechend, verstehe ich daher unter *absoluter Phasenänderung* eines reflectirten oder gebrochenen Strahles die Phasenänderung, welche der reflectirte oder gebrochene Strahl durch den Vorgang der Reflexion oder Brechung erleidet.

Die bisher versuchten Beobachtungsverfahren zur Ermittlung der relativen Phasenänderungen sind im Wesentlichen zweierlei Art. Das eine besteht darin, die durch einen passenden Interferenz-Apparat erzeugten Beugungsstreifen durch Einschalten des zu untersuchenden Körpers zu verschieben und aus der Verschiebung die Phasenänderung zu berechnen. Benutzt ist diese Methode in neuerer Zeit von Quincke¹⁾ und Potier²⁾; ihre Fehlerquellen schildert der Erstere ausführlich und treffend in den Worten: „Man benutzt meist, ohne es zu wollen, statt eines einzigen, mehrere Interferenz-Apparate hintereinander, wodurch sehr complicirte Erscheinungen auftreten.“ Auch finden sich in dem citirten Aufsätze von Quincke die vereinzelt älteren Versuche von Babinet,

1) Optische Experimental-Untersuchungen; Pogg. Ann. CXLI, S. 181.

2) *Comptes rendus* LXXIV, 1872 und Pogg. Ann. CXLVIII, S. 656.

de Sénarmont und Billet aufgeführt; diese haben den Mangel, daß entweder die Angabe des Einfallswinkels oder der Polarisationssebene fehlt. Ein besonderer Unterschied zwischen durchsichtigen und undurchsichtigen Körpern wird nicht gemacht, und für den Hauptfall, nämlich den Einfallswinkel Null, ist keine Beobachtung angestellt.

Die andere Methode ist die der Newton'schen Ringe. Man erzeugt dieselben durch eine Luft- oder Flüssigkeitsschicht zwischen einer convexen Glaslinse und einer ebenen Glas- oder Metallplatte, und bestimmt die Durchmesser der Ringe oder ihre Differenzen. Auch hier sind die Fehlerquellen sehr erheblich; die durch Schwankungen der Temperatur und des Druckes, mit dem beide Gläser aufeinandergepresst werden, bewirkten Gestaltsänderungen sind zwar in Bezug auf die Glas- und Metallmassen, welche die Interferenzschicht begrenzen, kleine Größen, keineswegs aber in Bezug auf die Dimensionen dieser dünnen Schicht selbst. Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn die Resultate, welche verschiedene Beobachter, oder dieselben Beobachter zu verschiedenen Zeiten, mit jenem Verfahren erzielt haben, wenig übereinstimmen und Fehler enthalten, die beträchtlich größer sind als die zu bestimmenden Größen selbst. — *Ein Hauptmangel des Verfahrens besteht darin, daß man die beiden zu vergleichenden Interferenz-Erscheinungen, deren gegenseitige Verschiebungen die Phasenänderungen darstellen, nacheinander beobachten muss und nicht gleichzeitig nebeneinander vergleichen kann.*

Ich habe eine Methode erdacht und für durchsichtige und undurchsichtige Körper durchgeführt, welche von den erwähnten Fehlerquellen frei ist und, wie der Verlauf der Untersuchungen zeigen wird, die absolute Phasenänderung zu bestimmen gestattet.

1.

Beobachtungs-Methode.

Die Methode, welche ich im Folgenden mittheile, liefert die beiden Interferenz-Erscheinungen, deren Verschie-

bungen gegeneinander die Gröſſe der Phasenänderung bestimmen, dicht übereinander, durch eine scharfe Gränzlinie getrennt, so daß ein einziger Blick sofort den Gang und die Gröſſe der Phasenänderungen erkennen läßt; sie zeigt namentlich sofort, ohne daß auch nur eine Messung nöthig wäre, ob eine relative Phasenänderung stattfindet oder nicht, und dies gleichzeitig für alle Farben des sichtbaren Spectrums. Die Grundzüge der Methode, welche so einfach ist, daß Fehlerquellen kaum möglich sind, sind folgende.

Dünne Blättchen durchsichtiger Körper zeigen, mit dem Spectroskop betrachtet, im reflectirten Lichte ein System dunkler Streifen, welche von der Interferenz der an den beiden Gränzen reflectirten Lichtstrahlen herrühren. Sind die Gränzflächen parallele Ebenen, so bilden die Streifen parallele Linien, deren Abstände in einfacher Weise von der Dicke und dem Brechungsindex des Blättchens abhängen. Bringt man eine Seite des Blättchens zur Hälfte mit einem andern Medium in Berührung, so erhält man im Spectroskop zwei Streifensysteme dicht übereinander; die Verschiebungen der Streifen des neuen Systems gegen die Streifen des ursprünglichen geben die relativen Phasenänderungen an, welche das Licht bei der Reflexion an der Gränze des Blättchens und Luft einerseits und an der Gränze des Blättchens und des mit demselben in Berührung gebrachten Körpers andererseits erlitten hat. Da die beiden Streifensysteme, durch eine haarfeine Linie getrennt, unmittelbar an einander stoßen, so lassen sich selbst geringe Aenderungen der Phase sofort erkennen, und zwar gleichzeitig für eben so viele Wellenlängen, als Streifen im Spectrum vorhanden sind.

Um die Uebersicht zu erleichtern und die Resultate nutzbar mit der Theorie vergleichen zu können, werde ich in der vorliegenden Abhandlung nur den einfachsten und wichtigsten Fall betrachten, nämlich die senkrechte Incidenz, bei welcher die Polarisationssebene nicht ins Spiel kommt.

Di
in fol
ich di
meter
Collim
telst f
quelle
horizo
Glaspl
weit
Wink
das a
auf d
senkre
Spalt
achtung
Zu
wesen
mache
zen: d
silber
von e
jeder
Glass
zen d
der J
Medi
zu kö
wegen
Flüss
Versu
melle
chen
fache
unter
haben
zigen

Die Beobachtungen bei senkrechter Incidenz werden in folgender Weise angestellt. Die dünne Lamelle setze ich dicht vor den verticalen Collimatorspalt eines Spectrometers, so daß die reflectirenden Flächen senkrecht zur Collimatoraxe stehen. Die normale Reflexion wird mittelst folgender Einrichtung bewirkt. Das Licht der Lichtquelle tritt durch eine Seitenöffnung des Collimatorrohrs horizontal in dasselbe ein und trifft hier eine planparallele Glasplatte mit verticaler Axe, um welche die Platte soweit gedreht ist, daß sie mit der Collimatoraxe einen Winkel von ungefähr 45° bildet. Die Glasplatte reflectirt das auffallende Licht durch den Collimatorspalt hindurch auf das dünne Blättchen; die an beiden Gränzen desselben senkrecht zurückgeworfenen Strahlen gelangen dann durch Spalt, Planplatte, Collimatorlinse zum Prisma und Beobachtungsfernrohr.

Zur Herstellung der dünnen Blättchen, welche den wesentlichsten Theil des Beobachtungs-Apparates ausmachen, dienen vorzugsweise vier verschiedene Substanzen: Jodsilber, Glas, Pyroxylin und elastische Harze. *Jodsilberschichten* auf Glas lassen sich bis zu einer Dicke von etwa 6 Wellenlängen des Lichtes in der Substanz in jeder beliebigen GröÙe und Vollkommenheit aus *polirten* Glassilberspiegeln herstellen. Die Medien, an deren Gränzen die Reflexion stattfindet, sind also auf beiden Seiten der Jodsilberschicht verschieden. — Um auch *dasselbe* Medium zu beiden Seiten des dünnen Blättchens prüfen zu können, habe ich zu demselben *Glas* gewählt, und wegen der Unlöslichkeit dieser Substanz in den meisten Flüssigkeiten mit dünnen Glaslamellen die zahlreichsten Versuche angestellt. — Pyroxylinhäutchen und dünne Lamellen elastischer Harze lassen sich mittelst einer einfachen Technik sehr vollkommen herstellen und mannigfachen Operationen, wie Versilbern usw., ohne Nachtheil unterwerfen. Sie sind bequemer als Glaslamellen zu handhaben und besitzen schon in einer Dicke von einer einzigen Wellenlänge eine große Festigkeit; ihr Brechungs-

index ist wenig grösser als der des Glases und blieb hinreichend constant. Ich habe sie indeß zunächst nur zur Controle der mit Glaslamellen erhaltenen Resultate verwendet.

Im folgenden Abschnitt beschreibe ich zunächst die einfachsten an durchsichtigen Substanzen angestellten Beobachtungen.

2.

Reflexion an der Gränze durchsichtiger Körper.

Thomas Young¹⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß beim Uebergange des Lichts aus einem Medium von kleinerem in ein anderes von größerem Brechungsvermögen das reflectirte Licht gegen das einfallende um eine halbe Wellenlänge verschoben erscheint, daß dagegen das reflectirte Licht im Einklange mit dem einfallenden schwingt, wenn das zweite Medium den kleineren Brechungsindex hat. Fresnel²⁾ hat durch einen Versuch zu zeigen gesucht, daß die Reflexion von Glas in Luft den Gangunterschied um genau eine halbe Wellenlänge ändere. Durch Messungen von Newton'schen Ringen sind zuerst Quincke³⁾, später Glan⁴⁾ zu demselben Schlusse gelangt.

In der neuesten Zeit haben indeß verschiedene Physiker aus ihren Versuchen schließen zu dürfen geglaubt, daß bei der Reflexion an der Gränze zweier *transparenter* Medien eine merkliche, von Null sowohl wie von 180° verschiedene Phasenänderung eintrete, welche von der Natur der Licht reflectirenden Körper abhängig sey. Am bestimmtesten drückt sich Hr. Potier aus. Derselbe giebt an⁵⁾, daß der der Phasenänderung entsprechende Gangunterschied bei der Reflexion an Glas, wenn man Schwe-

1) *On the theory of light and colours. Phil. Trans. of the Roy. Soc.* 1802.

2) *Oeuvres I*, 703.

3) *Pogg. Ann.* Bd. CXLI, S. 386.

4) *Pogg. Ann.* Bd. CLV, S. 1.

5) *Comptes rendus* LXXV, 1872, p. 617; *Pogg. Ann.* CXLVIII, 1873, S. 655 — 56.

felkohlentstoff und Luft vergleiche, für gelbes Licht $\frac{1}{10}$ Wellenlänge bei senkrechter Incidenz betrage. Dieser Ansicht entsprechen auch andere Versuche, welche in neuerer Zeit über den Gegenstand veröffentlicht sind.

Mit Hülfe der im ersten Abschnitt beschriebenen Methode bin ich zunächst im Stande gewesen, die Frage nach der Existenz der Phasenänderung durch einfache Versuche zu prüfen. Dieselben sind theils mit flüssigen, theils mit festen durchsichtigen Substanzen angestellt. Von den fünf Gruppen von Versuchen, welche ich im Folgenden beschreibe, sind die drei ersten mit Benutzung von Jodsilberschichten, die beiden letzten mittelst Glaslamellen ausgeführt. Jodsilberschichten haben vor Glaslamellen den Vorzug, daß sie, wegen des großen Brechungsvermögens des Jodsilbers, in Berührung mit den meisten Flüssigkeiten hinreichend Licht reflectiren, um die Interferenz-Erscheinungen deutlich erkennen zu lassen. Bei Glaslamellen ist dies nur für wenige der Fall, weil die meisten Flüssigkeiten Brechungsindices haben, die denen des Glases sehr nahe liegen.

1. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten befinden sich in einem kleinen prismatischen Glaskasten, welcher auf der mit der Jodsilberschicht bedeckten Seite der Glasplatte aufgekittet ist. Die prismatische Form ist nur deshalb gewählt, damit kein störendes Licht durch Reflexion an einer der Spaltebene parallelen Glasfläche in den Spectral-Apparat gelangt. Das aus dem Spalt desselben austretende Lichtbündel trifft zuerst die Luft-Glasseite der Glasplatte; um das an dieser Fläche reflectirte Licht, welches die Deutlichkeit der Interferenzstreifen vermindert, nicht in den Apparat gelangen zu lassen, habe ich zuweilen statt der planparallelen Glasplatte eine schwach prismatische als Träger der Jodsilberschicht benutzt.

Ist das auf der Jodsilberschicht aufgekittete Kästchen noch nicht mit der Flüssigkeit gefüllt, so finden nur die beiden Reflexionen an der Glas-Jodsilber- und der Jodsilber-Luft-Gränze statt, welche die Interferenzstreifen her-

vorbringen. Füllt man das Kästchen ganz mit einer Flüssigkeit, so entsteht die Interferenz-Erscheinung durch zwei Strahlenbündel, von denen das eine an der Glas-Jodsilber-, das andere an der Jodsilber-Flüssigkeitsseite reflectirt wird. Ist der Kasten nur zur Hälfte gefüllt, so hat man beide Interferenzspectra, durch eine scharfe Linie getrennt, gleichzeitig übereinander.

Bilden nun die dunkeln Streifen des einen Systems genau die Verlängerungen der Streifen des andern, so findet keine relative Phasenänderung bei der Reflexion von Jodsilber-Luft und Jodsilber-Flüssigkeit statt¹⁾. Bei gut präparirten, aus hochpolirten Silberspiegeln hergestellten Jodsilberschichten, welche drei bis vier dunkle Streifen im Spectrum zeigen, deren Abstände etwa einen Grad betragen, läßt sich eine Differenz in der Lage der Streifen von zwei Minuten noch erkennen; diese Differenz entspricht einer Aenderung des Gangunterschiedes von etwa $\frac{1}{30}$ Wellenlänge in der Substanz der dünnen Schicht.

Die Versuche erstreckten sich auf folgende Flüssigkeiten: *Wasser, Alkohol, Aether, Petroleum, Bensin, Olivenöl, Canadabalsam, Schwefelkohlenstoff.*

Bei keinem einzigen dieser Körper zeigte sich eine bemerkbare Differenz in der Lage der Interferenzstreifen. Wenn also eine Phasenänderung bei der Reflexion an Jodsilber und einer jener Flüssigkeiten im Vergleich zur Reflexion an Jodsilber-Luft stattfindet, so ist dieselbe jedenfalls kleiner als die, welche einem Gangunterschied von $\frac{1}{30}$ Wellenlänge des Lichts in Jodsilber oder $\frac{1}{70}$ Wellenlänge in Luft entspricht.

2. Die eben beschriebenen Versuche betreffen nur die Phasenänderungen, welche stattfinden können, wenn das

- 1) Im weißen Lichte ändert sich die Farbe einer dünnen Jodsilberschicht, wenn man sie mit einer Flüssigkeit in Berührung bringt. Aus diesem Umstande aber eine Phasenänderung zu folgern, wie dies Hr. Potier (Pogg. Ann. Bd. CXLVIII, S. 655) gethan hat, ist unrichtig, weil schon aus Fresnel's Reflexionsformeln nothwendig eine solche Aenderung der Mischfarbe hervorgeht, auch wenn keine Phasenverschiedenheit vorhanden ist.

aus ein
mende
diums
gesetz
ger b
Versu

Vo
dische
gefüllt
vertica
silber
Spalt
Glast
selber
links
Seiten
fen e
Dreh
vor c
tiale
von
Jodsi
von
man
nach
U
der
auf
gend
die i
Glas
kaun
stell
den
an d
sofor
welc

aus einem optisch dichterem Medium, dem Jodsilber, kommende Licht an der Gränze eines optisch dünneren Mediums reflectirt wird. Zur Untersuchung des entgegengesetzten Falles, in welchem das erste Medium das weniger brechbare ist, habe ich folgende Anordnungen der Versuche getroffen.

Vor dem Spalt des Spectrometers ist ein parallelepipedisches, zum Theil mit einer der erwähnten Flüssigkeiten gefülltes, Glasgefäß aufgestellt. In die Flüssigkeit taucht vertical und normal zur Collimatoraxe die mit der Jodsilberschicht bedeckte Glasplatte, so daß erstere dem Spalt zugekehrt ist. Um das von der Vorderfläche des Glastroges reflectirte Licht abzulenken, kann man demselben eine kleine seitliche Drehung nach rechts oder links geben; die dunkeln, von der Reflexion an beiden Seiten der Jodsilberschicht herrührenden Interferenzstreifen erscheinen dann sehr deutlich. Daß diese geringe Drehung, welche, streng genommen, die Flüssigkeitsschicht vor dem Jodsilber zu einem Flüssigkeitsprisma mit verticaler Kante macht, keine merkliche Verschiebung des von der Reflexion an der Gränze von Flüssigkeit und Jodsilber herrührenden Streifensystems hervorbringt, davon überzeugt man sich am einfachsten dadurch, daß man die Drehung einmal nach rechts, das andere Mal nach links ausführt.

Um den capillaren Randwinkel, welcher die Schärfe der Gränzlinie der beiden Streifensysteme beeinträchtigt, auf ein Minimum zu reduciren, habe ich auch auf folgende Weise operirt: Eine Jodsilberschicht auf Glas bildet die innere Seite der hinteren Wand eines sehr dünnen Glastroges; der Abstand der vorderen Glaswand beträgt kaum $\frac{1}{3}$ Millimeter, so daß die Füllung dadurch bewerkstelligt wird, daß man einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mittelst eines hohlen Glasfadens seitlich an die Oeffnung bringt; der capillare Raum füllt sich sofort und hält die Flüssigkeit fest. Die Glasplatte, auf welche das aus dem Spalt des Spectrometers kommende

Licht zuerst auffällt, um dann durch die Flüssigkeit zum Jodsilber zu gelangen, deckt nur die Hälfte der Jodsilberschicht und ist ebenfalls nur $\frac{1}{2}$ Millimeter stark. Hierdurch erhält man in den meisten Fällen die Trennungslinie der beiden Streifensysteme hinreichend scharf.

Weder bei dem ersten, noch bei dem letzten Verfahren läßt sich die geringste gegenseitige Verschiebung der Interferenzstreifen beobachten.

3. Unter Umständen, welche der Beobachter nicht in der Gewalt hat, ist bei den vorigen Versuchen die Trennungslinie zuweilen nicht scharf. Dieser Uebelstand hat theils darin seinen Grund, daß die Gränzlinie von Luft und Flüssigkeit in Folge der Capillarität die Schneide eines Prismas mit variablem Winkel bildet, welches Licht abblendet, theils auch darin, daß die leichtflüchtigen Flüssigkeiten verdampfen und in der Nähe der Gränzlinie sich wieder zu Tröpfchen condensiren. Um diese Quellen von Ungenauigkeiten ganz zu vermeiden, glaubte ich die unter 1) und 2) erhaltenen Resultate noch durch ein anderes Verfahren prüfen zu müssen.

Die Jodsilberschichten wurden stellenweise mit einer $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{8}$ Millimeter dicken Schicht von Canadabalsam bedeckt und auf diesen kleine rechteckige Stücke von englischem Deckglase gelegt, welche man leicht hinreichend planparallel findet. Da das Deckglas fast genau das Brechungsvermögen des Canada's hat, so ist die Wirkung dieselbe als ob die Balsamschicht von einer Ebene begrenzt und das Deckglas nicht vorhanden ist. Die Reflexion findet an den bedeckten Stellen an der Gränze von Canadabalsam und Jodsilber, an den nicht bedeckten an der Gränze von Luft und Jodsilber statt. Die Gränzlinie von Luft und Canada kann durch dies Verfahren haarscharf erhalten werden.

Die spectroscopische Prüfung bei normaler Incidenz ergab zunächst die vollständige Gleichheit der Phasen des an Luft und des an Canadabalsam reflectirten Lichtes,

indem
Verlän

Die
Platten
Spectr
festges
lischer
längere
fest ge
kohlen
Lösun
den be
von J
an der
Trenn

Be
ich ein
ander

4.
wurde
vor de
und $\frac{1}{2}$
vertica
getroff
leucht
Nun
Tropf
chung

1) Au
fac
kon
sic
lan
me
ren
ro
kle

indem die Interferenzstreifen des einen Systems genau die Verlängerungen der Streifen des andern bildeten.

Die in der eben beschriebenen Weise vorbereiteten Platten wurden nun in den Glastrog vor dem Spalt des Spectrometers gesenkt und senkrecht zur Collimatoraxe festgestellt. Dann wurde der Trog ganz mit Wasser, alkalischer Lösung, Ammoniak oder Olivenöl gefüllt. (Nach längerer Zeit, nachdem die dünne Balsamschicht hinreichend fest geworden, lassen sich die Platten auch in Schwefelkohlenstoff bringen und untersuchen, ehe eine merkliche Lösung des Harzes eintritt.) Die Reflexion findet hier an den bedeckten Stellen der Platte, wie vorher, an der Gränze von Jodsilber und Canadabalsam, an den nicht bedeckten an der Gränze von Jodsilber und Flüssigkeit statt. Die Trennungslinie ist ebenso scharf wie vorher.

Bei keiner einzigen der geprüften Flüssigkeiten konnte ich eine Verrückung der beiden Streifensysteme gegen einander bemerken.

4. Eine dünne *Glaslamelle* mit parallelen¹⁾ Flächen wurde mittelst kleiner mit Schrauben versehener Pincetten vor dem Spalt des Collimators in normale Lage gebracht und $\frac{1}{2}$ bis 1 Mm. dahinter eine geschwärzte Messingplatte vertical aufgestellt. Ist die Stellung der Lamelle richtig getroffen, so erhält man im Spectroskop bei normaler Beleuchtung das erwähnte System verticaler Interferenzstreifen. Nun bringe ich mittelst eines hohlen Glasfadens einen Tropfen Wasser oder eine andere Flüssigkeit, deren Brechungsvermögen das des Wassers nicht sehr übersteigt,

- 1) Auf den Flächen-Parallelismus prüfe ich die Blättchen durch einfache Beleuchtung mit einer Kochsalzflamme. Sind die Flächen vollkommen parallel, so sind keine Newton'schen Ringe oder Streifen sichtbar; sind sie annähernd parallel, so sind dieselben breit. Glaslamellen, welche im Natriumlicht dunkle Streifen von 1 bis 2 Millimeter Abstand zeigen, sind noch sehr gut brauchbar, weil bei unserer Methode unter Anwendung vom Lampenlicht nicht mehr als $\frac{1}{16}$ Quadratmillimeter, und bei Anwendung von Sonnenlicht ein noch kleinerer Theil der Oberfläche benutzt wird.

so zwischen die geschwärzte Messingplatte und das Glasblättchen, daß der capillare Raum sich theilweise füllt. Die von der Reflexion an der Gränze zwischen Glas und Wasser herrührenden Interferenzstreifen haben beträchtlich geringere Intensität, aber eine Verschiebung gegen die von der Glas-Luft-Reflexion herrührenden ist nicht zu bemerken. — Eine große Auswahl von Flüssigkeiten, welche zu diesem Versuche brauchbar sind, hat man nicht, da die meisten einen zu großen Brechungsindex haben, um deutlich sichtbare Interferenzstreifen liefern zu können. Ich habe mich auf wässrige Lösungen von Gummi, Gelatine und einigen Salzen beschränkt; dieselben ließen, gleichwie Wasser, keine Spur einer Aenderung der Phase erkennen. — Für die Ausführung der letzteren Versuche ist insofern Vorsicht nöthig, als man mit der Beobachtung nicht zögern darf, nachdem der Flüssigkeitstropfen an die Glaslamelle gebracht ist. Nach einiger Zeit verflüchtigt sich das Lösungsmittel an der Gränzlinie, in Folge dessen erfolgt die zweite Reflexion an der Gränze der ausgeschiedenen festen Substanz und Luft und die Streifen erscheinen geknickt. Noch schneller tritt diese Erscheinung ein, wenn man den Flüssigkeitstropfen frei an die Lamelle bringt, ohne die geschwärzte Metallplatte als Hinterwand zu benutzen.

5. Um bei der Reflexion an sehr heterogenen Medien von starkem Brechungsvermögen die Phasen zu vergleichen, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

Eine Glaslamelle wird auf einer Seite stark versilbert, so daß das Silber auf der Luftseite matt erscheint, darauf ein Theil der Silberschicht entfernt und der übrige durch Einhängen der Lamelle in ein Jod enthaltendes Gefäß in Iodsilber verwandelt. Nun bringe ich einen Tropfen flüssigen Phosphor¹⁾ so auf die Lamelle, daß er sowohl das Glas als das Jodsilber in der Nähe der Gränzlinie bedeckt.

1) Erhalten durch Auflösen von 20 Thl. Phosphor in 1 Thl. Schwefelkohlenstoff und Zerstören des letzteren durch Erhitzen mit Natronlösung.

Der T
bleibt
auf d
der h
silber
Phosp
der C
nahez
schwi
diren

D
dehnt
lamell
Hierz
Seiten
mit e
Inner
recht
mit S
sung
system
derflä
gelenk

D
dunkl
Reflex
unter
ist al

A
schrie
D
maler
das g
Gangr

Pogg

Der Tropfen haftet an beiden Substanzen sehr fest und bleibt eine Zeit lang durchsichtig. Das Licht wird hier auf der vorderen Seite der Lamelle in Luft an Glas, auf der hinteren in Glas theils an Phosphor, theils an Jodsilber reflectirt. Die an der Gränze von Jodsilber und Phosphor reflectirte Lichtmenge ist wegen der Rauheit der Oberfläche des ersteren und wegen des großen und nahezu gleichen Brechungsvermögens beider Körper verschwindend klein. Die beiden Interferenzsysteme coincidiren für kleine Einfallswinkel.

Der vorige Versuch kann auch auf den Fall ausgedehnt werden, wo die Reflexion auf jeder Seite der Glaslamelle an einem optisch dichteren Medium stattfindet. Hierzu belege ich entweder eine von beiden, oder beide Seiten der Lamelle in der angegebenen Weise gleichweit mit einer starken Jodsilberschicht und stelle sie dann im Innern eines vor dem Spalt aufgestellten Glastroges senkrecht zur Collimatoraxe auf. Nun fülle ich das Glasgefäß mit Schwefelkohlenstoff oder besser, einer gesättigten Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Die Streifensysteme erscheinen sehr intensiv, wenn das von der Vorderfläche des Glasgefäßes reflectirte Licht ein wenig abgelenkt wird.

Die von der Reflexion am Phosphor herrührenden dunklen Streifen bilden die Verlängerungen der von der Reflexion am Jodsilber herrührenden; ein merklicher Phasenunterschied der an beiden Substanzen reflectirten Strahlen ist also nicht vorhanden.

Schlüsse.

Aus allen Versuchen, welche ich unter 1) bis 5) beschrieben habe, folgt:

Die relative Phasenänderung, welche das Licht bei normaler Reflexion erleidet, ist Null, wenn das erstere Medium das größere Brechungsvermögen hat, und entspricht einem Gangunterschiede von einer halben Wellenlänge, wenn das

zweite Medium das stärker brechende ist, für alle transparenten Medien und alle Farben des Spectrums.

Ist die relative Phasenänderung Null für alle durchsichtigen Körper, so ist die absolute nothwendig eine Constante. Wenn also eine merkliche absolute Phasenänderung bei der normalen Reflexion existirte, so müßte sie für die verschiedenartigsten durchsichtigen Körper denselben Werth haben. Aus Fresnel's Versuch mit den drei Spiegeln ¹⁾ und aus Lloyd's ²⁾ Beobachtungen über den Gangunterschied von streifend reflectirten und directen Strahlen geht aber hervor, daß die absolute Phasenänderung bei der Reflexion in Luft an Glas 180° beträgt. Wir müssen daher schliessen, daß *eine merkliche absolute Phasenänderung, welche von Null, oder wenn wir das relative Brechungsverhältniß der beiden angränzenden Medien nicht berücksichtigen — von Null oder 180° verschieden ist, bei der normalen Reflexion an der Gränze transparenter Medien nicht stattfindet.*

3.

Reflexion an Körpern mit electiver Absorption.

Untersuchungen über die absoluten Phasenänderungen sind für diese Gruppe von Körpern, welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie für manche Farben die optischen Eigenschaften der durchsichtigen Medien, für andere die der Metalle haben, bis jetzt nicht veröffentlicht. Durch die Arbeiten von Stokes wissen wir, daß sie das Licht schon für kleinere Einfallswinkel elliptisch polarisiren und in der neuesten Zeit haben sie durch die Entdeckung der anomalen Dispersion ein erhöhtes Interesse gewonnen.

Die Beobachtungsmethode, welche ich in den vorigen Capiteln auseinandergesetzt und für transparente Medien durchgeführt habe, ist für die Untersuchung undurchsichtiger ebenso leicht und in experimenteller Beziehung noch bequemer anwendbar. An der Gränze nämlich eines durch-

1) A. a. O.

2) Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 45.

sicht
wird
die
erle
für
sind,
I
Fuch
Anili
wass
auf d
die
der
chen
halb
hinre
gekeh
trome
Grän
der
flexio
an de
dageg
Luft,
statt.
an de
bünde
vorige
der R
unmer
Streife
allein
an de
mit ei
für di
Die
Ich ha

sichtigen und eines metallisch undurchsichtigen Körpers wird selbst dann noch beträchtlich Licht reflectirt, wenn die Brechungsindices beider gleich sind. Dieser Umstand erleichtert die Beobachtungen sehr; Glaslamellen, welche für durchsichtige Körper in vielen Fällen unbrauchbar sind, sind hier ebenso gut wie Jodsilber zu benutzen.

Ich habe bis jetzt die Messungen durchgeführt für Fuchsin, Triphenyl-, Diphenyl-, Monophenyl-Rosanilin, Anilingrau, Anilinviolett. Diese Farbstoffe wurden in wasserfreiem Alkohol gelöst und die concentrirte Lösung auf dünne *Glaslamellen* so aufgetragen, daß die nur für die äußersten rothen Strahlen durchsichtige Schicht mit der Luft eine geradlinige Begränzung bildete. Die Blättchen untersuchte ich stets erst nach einigen Tagen, innerhalb welcher Zeit die Verdampfung des Lösungsmittels hinreichend erfolgt. — Mit der Glasseite dem Spalt zugekehrt, wurden sie senkrecht zur Collimatoraxe des Spectrometers so aufgestellt, daß das Bild der horizontalen Gränzlinie des Farbstoffes mit der Luft im Schnittpunkte der Fäden des Fadenkreuzes scharf erschien. Die Reflexion an der vorderen Seite der Lamelle findet überall an der Gränze von Luft und Glas, an der hinteren Seite dagegen auf der einen Hälfte an der Gränze von Glas und Luft, auf der andern an der Gränze von Glas und Farbstoff statt. Durch die Interferenz der an der vorderen und der an der hinteren Seite der Glaslamelle reflectirten Strahlenbündel entstehen zwei Interferenzspectra. Wie ich im vorigen Capitel gezeigt habe, ist die Phasenänderung bei der Reflexion an der Gränze zweier transparenter Medien unmerklich; die Unterschiede in der Lage der dunklen Streifen beider Interferenzspectra rühren also einzig und allein von der absoluten Phasenänderung bei der Reflexion an dem undurchsichtigen Körper her. Man überschaut mit einem Blicke zugleich die absoluten Phasenänderungen für die verschiedenen Farben.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf *Fuchsin*. Ich habe diesen Namen jetzt noch beibehalten, weil ihn

alle Physiker anwenden, welche mit diesem Körper experimentirt und ihre Versuche veröffentlicht haben. Es ist indeß nothwendig, genauere Bezeichnungen einzuführen, weil die unter dem Namen Fuchsin benutzten Präparate verschiedene chemische Zusammensetzung und optische Eigenschaften haben. Der von mir zu den früheren (Monatsbericht 19. Nov. 1874), wie zu allen folgenden Versuchen benutzte Körper war fast reines *salzsaures Rosanilin*; derselbe erwies sich bei der Analyse frei von Essigsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure und enthielt nur Spuren von Arsen. Die Lösungen im Wasser, Alkohol oder Aether zeigten nur *einen* Absorptionsstreifen, nicht deren zwei, wie Hr. Kundt an seinem Präparate beobachtete; eine zur Hälfte gesättigte alkoholische Lösung zeigte schon stärkere anomale Dispersion als sie Kundt für concentrirte angiebt.

1. Fig. 1 stellt die beiden Streifensysteme dar, welche die Phasenänderungen bei normaler Reflexion an Glas-Fuchsin für 18 Wellenlängen des sichtbaren Spectrums liefern.

Die Brechungsindices des Fuchsins sind, wie ich in einer früheren Abhandlung gezeigt habe, für die Wellenlängen der sichtbaren Strahlen größer als die des Glases, mit Ausnahme der zwischen 485 und 410 Milliontel Mm. liegenden. Fände daher keine dem metallisch undurchsichtigen Körper eigenthümliche Phasenänderung statt, so müßten die beiden Streifensysteme für die blauen und violetten Farben zwischen 485 Milliontel Mm. coïncidiren, für alle übrigen aber um eine halbe Wellenlänge gegenseitig verschoben seyn.

Ein bloßer Blick auf die Erscheinung zeigt, wie ganz anders in Wirklichkeit die Phasenänderung für die verschiedenen Farben sich gestaltet. Für die rothen Strahlen entspricht die Aenderung der Phase fast genau einer halben Wellenlänge, mit wachsender Schwingungszahl findet eine stetige Abnahme bis zum Violett, etwa der Mitte zwischen *G* und *H*, statt. Hier erreicht die Phasenände-

Absolute Phasenänderungen bei der Reflexion.

Fig. 1.

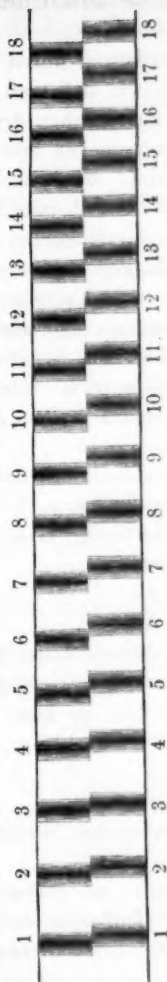
Luft — Glas.*Glas — Fuchsin.*

Fig. 2.

Luft — Glas.*Glas — Silber.*

Bemerkung. Der Versuch zeigt die Streifen, besonders im weniger brechbaren Ende des Spectrums, schmaler und schärfer als der vorstehende Abdruck.

rung ein Minimum und nimmt bis zum Ultraviolett allmählig wenig zu.

Die Darstellung der Phasenänderung durch Zahlen geschieht am übersichtlichsten dadurch, daß man den Bruchtheil der Wellenlänge angiebt, um welchen der reflectirte Strahl gegen den einfallenden verschoben erscheint. Bezeichnet m die Ordnungszahl eines dunklen Interferenzstreifens, l seine Wellenlänge in der Substanz der dünnen Lamelle, so ist $\frac{1}{2}ml$ die Dicke der letzteren, wenn Luft zu beiden Seiten sich befindet, hingegen $\frac{1}{2}(ml' + \delta)$, wenn die Reflexion auf einer Seite am Fuchsin stattfindet. Hierin ist δ der der Phasenänderung entsprechende Gangunterschied, und l' die Wellenlänge des Streifens von der Ordnungszahl m im Interferenzspectrum Glas - Fuchsin. Da die Dicke der Lamelle in beiden Fällen dieselbe ist, so hat man

$$\delta = m(l - l') \dots \dots \dots (1).$$

Für $\delta = l$ geht diese Formel über in $l = m(l - l_1)$, worin l_1 die zum Streifen von der Ordnung $m + 1$ gehörige Wellenlänge bedeutet, folglich ist

$$\frac{\delta}{l} = \frac{l - l'}{l - l_1} \dots \dots \dots (2).$$

Sind die Brechungsindices der dünnen Lamelle für zwei einander folgende Streifen sehr wenig verschieden, wie es bei den Glasblättchen der Fall ist, so kann man ohne merklichen Fehler

$$\frac{\delta}{l} = \frac{\lambda - \lambda'}{\lambda - \lambda_1} \dots \dots \dots (3)$$

setzen, wenn die λ die entsprechenden Wellenlängen in Luft bedeuten.

Die zu den Winkelablesungen am getheilten Kreise des Spectrometers gehörigen Wellenlängen habe ich von Minute zu Minute ein für alle Mal durch Messungen einer größeren Anzahl Fraunhofer'scher Linien mit bekannter Wellenlänge und Interpolation bestimmt.

Die zweite Columnne der folgenden Tabelle giebt die Werthe der λ für die von der Reflexion an Glas und Luft

herri
der λ
Milli
rechn
Die M
der F
Colum
per,
haben
lumne
Phase

Glas

F
vers
2
der
ände
Abst

herrührenden Interferenzstreifen, die dritte die Werthe der λ für die Reflexion an Luft und Fuchsin in Milliontel Millimetern an, die vierte die nach der Formel (3) berechneten, die Phasenänderung darstellenden, Gröfsen $\frac{\delta}{l}$. Die Nummern der ersten Reihe beziehen sich auf die in der Figur gezeichneten Streifen; die Zahlen der letzten Columnne geben die Werthe für $\frac{\delta}{l}$ für durchsichtige Körper, welche dieselben Brechungsindices wie das Fuchsin haben. *Die Differenzen der Zahlen der beiden letzten Columnnen stellen also die Wirkung der Absorption auf die Phasenänderung unmittelbar dar.*

Tabelle I.

Glas - Luft	λ	λ'	$\frac{\delta}{l}$	$\left(\frac{\delta}{l}\right)$
1	637,5	628,7	0,48	0,5
2	619,9	611,2	0,46	0,5
3	602,1	594,4	0,45	0,5
4	585,5	579,9	0,42	0,5
5	572,2	566,8	0,37	0,5
6	556,8	551,6	0,35	0,5
7	541,7	537,2	0,30	0,5
8	526,3	521,8	0,33	0,5
9	512,6	509,3	0,28	0,5
10	500,2	496,7	0,30	0,5
11	487,5	485,2	0,23	0,5
12	478,2	476,2	0,20	0
13	468,4	466,8	0,16	0
14	458,5	457,0	0,15	0
15	448,6	447,5	0,11	0
16	439,4	438,7	0,08	0
17	430,5	429,6	0,10	0
18	421,9	—	—	—

Einen ähnlichen Gang der Phasenänderung für die verschiedenen Farben zeigten die andern Farbstoffe.

2. Ebenso leicht, und vielleicht noch genauer als an der Gränze von Glas und Fuchsin, läßt sich die Phasenänderung an der Gränze von Jodsilber studiren. Die Abstände der Interferenzstreifen sind nämlich wegen der

geringeren Dicke der Jodsilberschichten weit beträchtlicher. Die Haftbarkeit der Farbstoffe auf Jodsilber ist zwar geringer als auf Glas, aber ein Fehler läßt sich durch das Loslösen des Farbstoffes nicht leicht begehen, weil die Farbe sich dann sofort ändert. So lange z. B. eine Fuchsin-schicht fest am Jodsilber haftet, erscheint sie, durch das Jodsilber gesehen, dunkel stahlblau; sobald die innige Berührung beider Körper aufhört, wird die Farbe sofort grün.

Zur Berechnung der absoluten Phasenänderungen bei der normalen Reflexion an der Gränze von Jodsilber und Fuchsin ist die Anwendung der Formel (3) nicht mehr zulässig, weil sowohl die Dispersion des Lichtes im Jodsilber als auch die Abstände der Interferenzstreifen zu beträchtlich sind. Bezeichnen n und n' die zu den Wellenlängen λ und λ' in Luft gehörigen Brechungsindices des Jodsilbers, so geht wegen der Beziehungen

$$l = \frac{\lambda}{n}, \quad l' = \frac{\lambda'}{n'}$$

die allgemeine Formel (1) über in

$$\frac{\delta}{l} = m \left(1 - \frac{\lambda' n}{\lambda n'} \right) (4).$$

Die Brechungsindices der Jodsilberschichten, deren Kenntniss auch für andere Untersuchungen unumgänglich nothwendig ist, habe ich durch eine besondere Methode, deren Mittheilung hier zu weit vom Thema abführen würde, für eine große Zahl von Wellenlängen des sichtbaren Spectrums bestimmt.

In den folgenden vier Tabellen enthalten die 5 ersten Columnen die Werthe der Größen m , λ , λ' , n , n' für vier verschiedene Jodsilber-Fuchsin-Platten, die letzten die mittelst der Formel (4) berechneten Werthe der der Phasenänderung entsprechenden Gangunterschiede $\frac{\delta}{l}$.

Tabelle II.

m	λ	λ'	n	n'	$\frac{\delta}{l}$
5	579	545,5	2,187	2,215	0,353
6	500	490,5	2,270	2,270	0,154
7	451	449	2,423	2,423	0,069

Tabelle III.

m	λ	λ'	n	n'	$\frac{\delta}{l}$
3	557	506,7	2,205	2,258	0,335
4	450	446	2,416	2,443	0,072

Tabelle IV.

m	λ	λ'	n	n'	$\frac{\delta}{l}$
3	546	497	2,214	2,275	0,326
4	448	444	2,429	2,460	0,075

Tabelle V.

m	λ	λ'	n	n'	$\frac{\delta}{l}$
3	629	559	2,159	2,201	0,388
4	499	473	2,268	2,320	0,170
5	445	439	2,452	2,512	0,075

Aehnlich ist der Verlauf der Phasenänderungen bei den andern, Eingangs erwähnten, Farbstoffen. Während bei der normalen Reflexion an der Gränze zweier durchsichtiger Mittel keine Phasenänderung nachgewiesen werden konnte, welche sich merklich von Null oder 180° unter-

scheidet, beobachten wir bei jenen Körpern alle möglichen Phasenänderungen, welche zwischen 0 und 180° liegen.

Schlüsse.

Durch Zusammenfassung aller Beobachtungen lassen sich für die absoluten Phasenänderungen bei der normalen Reflexion an metallisch undurchsichtigen Körpern die folgenden Gesetze ableiten.

1. *Die Absorption bewirkt eine Phasenverzögerung für alle Strahlen, deren Brechungsindices im absorbirenden Körper größer sind als im angränzenden Medium.*

2. *Die Absorption bewirkt eine Phasenbeschleunigung für alle Strahlen, deren Brechungsindices im absorbirenden Körper kleiner sind als im angränzenden Medium.*

3. *Die Absorption macht den plötzlichen Uebergang von der Phasenänderung Null zur Phasenänderung 180°, die wir bei durchsichtigen Medien beobachten, je nachdem ihr Brechungsverhältniß kleiner oder größer als Eins ist, zu einem stetigen.*

Der letzte Satz dürfte auch für die in der Natur vorkommenden sogenannten durchsichtigen Substanzen richtig seyn, weil dieselben ja weiter nichts, als Medien mit schwachen Absorptionconstanten sind. Ich glaube sicher, daß z. B. Schwefelkohlenstoff, dessen Brechungsindices zwischen 1,61 und 1,70 liegen, in Berührung mit einem Flintglase von den entsprechenden Brechungsindices 1,63 bis 1,68, einen ähnlichen allmählichen Uebergang der Phasenänderung darbieten würde. Allein die Intensität des reflectirten Lichtes ist so gering, daß eine Beobachtung der Erscheinung aus diesem Grunde nicht möglich ist. Es zeigt dies Beispiel aber wieder, wie sehr die allgemeinen Gesetze der Lichtbewegung von der Erforschung der Eigenschaften der undurchsichtigen Körper abhängen, und nicht der durchsichtigen, welche uns häufig nur Gränzfälle von zweifelhafter Bedeutung liefern.

4.

Reflexion an der Gränze von Metallen.

Für die Bestimmung der Phasenänderungen bei der Reflexion an Metallen habe ich eine einfache und directe Methode befolgt; mittelst derselben läßt sich die Phasenänderung bei jedem Metall und jeder Metalllegirung mit Leichtigkeit ermitteln, wenn man die entsprechende Phasenänderung bei der Reflexion von *Silber* kennt. Ich zeige daher zunächst, wie ich jene Constanten für dies Metall bestimmt habe.

Ausgesuchte und geprüfte (vgl. die Anmerkung im zweiten Abschnitt) Glaslamellen werden zur Hälfte mit einer durchsichtigen Silberschicht belegt, so daß das Silber eine scharfe Gränzlinie bildet. Die Reflexion findet hier bei der einen Hälfte der dünnen Lamelle auf Vorder- und Hinterseite an den Gränzflächen von Glas und Luft; bei der anderen Hälfte das erste Mal an Luft-Glas, das zweite Mal an Glas-Silber statt. Die beiden, durch die prismatische Zerlegung des reflectirten Lichtes sichtbar gemachten Interferenzsysteme sind im Gesichtsfelde durch eine haarscharfe Gränzlinie geschieden, wenn das Fernrohr des Spectrometers auf den Spalt eingestellt ist. Die Beobachtungen und Messungen werden genau, wie in den vorigen Capiteln beschrieben, angestellt. Die passend befestigte Lamelle wird dicht vor dem Spalt so aufgestellt, daß ihre reflectirenden Flächen senkrecht zur Collimatoraxe stehen und die Trennungslinie scharf im Schnittpunkte der Fäden des Andreaskreuzes erscheint.

Würde keine, dem Metall eigenthümliche, Phasenänderung bei der Reflexion eintreten, so müßten die dunklen Minimalstreifen des einen Systems genau in die Verlängerungen der Lichtmaxima des anderen, also ungefähr in die Mitte zwischen zwei dunkle Streifen des anderen fallen, wie es der Fall ist, wenn man einen durchsichtigen Körper von größerem Brechungsvermögen als dem des Glases, z. B. einen Tropfen flüssigen Phosphor,

anstatt des Silbers, mit der Rückseite der Glaslamelle in Berührung bringt.

Die Fig. 2, welche ich nach den in Tab. VI enthaltenen Messungen construirt habe, giebt ein Bild der Gesammterscheinung. Die von der Metallreflexion herrührenden dunklen Interferenzstreifen liegen den dunklen Streifen des anderen Systems viel näher als einer Phasenänderung von 180° entspricht. Ohne zu messen, schätzt man die gegenseitigen Verschiebungen etwa auf den vierten Theil des Abstandes zweier aufeinanderfolgender Streifen, und zwar sind diese Verschiebungen, ganz im Gegensatze zu den bei den Farbstoffen beobachteten, für alle Farben des sichtbaren Spectrums nahezu gleich.

Um die Richtung der Verschiebungen zu bestimmen, habe ich nacheinander Glasblättchen angewendet, welche mit dünnen Silberschichten von verschiedener Dicke belegt waren. Läßt man das Silber von der Dicke Null an bis zur Undurchsichtigkeit wachsen, so rücken sämmtliche, von der Metallreflexion herrührenden Streifen nach dem violetten Ende des Spectrums hin. Würde statt des Silbers ein transparentes Medium von größerem Brechungsvermögen als dem des Glases die Lamelle begränzen, so würde die Verschiebung dieselbe Richtung haben, schließlich aber, bei hinreichender Dicke der Schicht, nicht eine viertel, sondern etwa eine halbe Streifenbreite betragen.

Die folgende Tabelle VI, welche ganz so wie Tabelle I im vorigen Abschnitt eingerichtet ist, giebt die Resultate einer Reihe von Messungen an. Die Nummern der ersten Columnne beziehen sich auf die in Fig. 2 gezeichneten Streifen; die zweite, mit λ überschriebene, Columnne giebt die Wellenlängen der entsprechenden Streifen der Glas-Silber-Reflexion an. Die Zahlen unter $\frac{\delta}{\lambda}$ stellen die den Phasenänderungen entsprechenden Gangunterschiede dar, und die Ziffern der letzten Reihe die entsprechenden Gangunterschiede für einen durchsichtigen Körper von größerem Brechungsvermögen als dem des Glases; die Diffe-

renzen
kung

I
lumn
acht
Silb
alle
Silb
I
rung
habe
Pha
sent
eine
Die
weil

renzen der beiden letzten Columnen drücken also die Wirkung der Absorption auf die Phasenänderung aus.

Tabelle VI.

	λ	λ'	$\frac{\delta}{l}$	$(\frac{\delta}{l})$
1	671,4	665,5	0,27	0,5
2	649,5	644,5	0,24	0,5
3	628,3	623,9	0,22	0,5
4	607,9	604,0	0,23	0,5
5	591,2	586,9	0,26	0,5
6	574,6	570,1	0,26	0,5
7	557,3	552,5	0,27	0,5
8	540,2	535,3	0,27	0,5
9	522,8	518,3	0,27	0,5
10	507,9	504,2	0,28	0,5
11	494,3	490,7	0,29	0,5
12	482,0	479,0	0,24	0,5
13	470,2	468,1	0,27	0,5
14	458,0	—	—	—

Die Vergleichung der Zahlen der beiden letzten Columnen ergibt in Verbindung mit den vorigen Beobachtungen das Resultat: *Die Absorption des Lichtes im Silber bewirkt eine Phasenverzögerung von nahezu 90° für alle Farben des sichtbaren Spectrums, wenn das Licht von Silber im Glase unter dem Einfallswinkel 0° reflectirt wird.*

Die anderen Metalle, für welche ich die Phasenänderungen nach der Eingangs angedeuteten Methode bestimmt habe, verhalten sich sehr ähnlich wie das Silber. *Die Phasenänderung bei normaler Incidenz ist stets eine Phasenverzögerung, und zeigt für kein Metall und keine Farbe eine starke Abweichung von der entsprechenden des Silbers.* Die Mittheilung der Zahlenresultate unterlasse ich hier, weil dieselben vor der Hand nicht gestatten, weitere Schlüsse

für die Theorie aus ihnen zu ziehen. Ueberdies sind die Zahlen für die Phasenänderungen, welche ich bisher mitgetheilt habe, für die Vergleichung der Beobachtungen mit der Theorie ausreichend.

5.

Theorie und Vergleichung mit den Beobachtungen.

Vollständige Formeln zur Berechnung der Intensität und Phasenänderung des an den Metallen reflectirten Lichtes sind von Cauchy¹⁾ und von F. Neumann²⁾ gegeben worden. Letzterer hat weder die Herleitung noch die Principien derselben veröffentlicht; ein näheres Eingehen auf die Vergleichung dieser Theorie mit meinen Beobachtungen dürfte hier kaum angemessen seyn; ich bemerke nur, daß letztere durch die Neumann'schen Formeln nicht genügend dargestellt werden.

Cauchy hat die Principien seiner Theorie zwar veröffentlicht, er hat aber von diesen Principien bei der Aufstellung seiner bekannten Formeln für die Metallreflexion nur das Princip der Continuität der Bewegung angewendet, dagegen den Einfluß der longitudinalen Schwingungen oder allgemeiner, die Bewegungen an der Gränzschicht, welche den Uebergang aus dem einen Medium in das andere vermitteln, ganz vernachlässigt. Specialisirt man daher seine Formeln dadurch, daß man die Absorptionsconstante verschwinden läßt, so erhält man nicht einmal die Ausdrücke, welche er selbst für durchsichtige Medien aufgestellt hat. Die Zulässigkeit der Vernachlässigung der longitudinalen Schwingungen bei den opaken Medien versuchte er durch die Annahme zu begründen, daß die aus ihnen hervorgehende Ellipticität des reflectirten Lichtes ebenso wie bei den transparenten Medien nur eine kleine Größe sey, welche gegen die durch die Absorption bewirkte verschwinde. Diese Annahme ist jedoch nicht richtig; denn aus meinen Messungen der Absorptionscon-

1) *Compt. rend.* XXV, p. 86; *Pogg. Ann.* LXXIV, S. 543.

2) Mitgetheilt von Wild: *N. Denkschr. der Schweiz. Ges.* XV, 29.

stante
welch
rende
währe
kaum

D

wegun

meln

dices

gezeig

Vergl

achtu

los,

Theo

Brech

G

die c

lässig

des m

Diese

von

meln

liegt

gen

I

imag

rech

Cont

welc

tion

gesc

und

einer

Mitt

1)

2)

stanten des Lichts für Silber folgt für die GröÙe p^1), welche die von den longitudinalen Schwingungen herrührende Ellipticität ausdrückt, ein Werth zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$, während bekanntlich der Werth derselben GröÙe für Glas kaum $\frac{1}{100}$ erreicht.

Die gänzliche Vernachlässigung der longitudinalen Bewegungen ist der Grund, warum die Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion in Bezug auf die Brechungsindices der Metalle, wie ich in einem früheren Aufsatze gezeigt habe, so sehr der Erfahrung widersprechen. Eine Vergleichung der Cauchy'schen Formeln mit den Beobachtungen erscheint daher aus dem doppelten Grunde nutzlos, weil jene Formeln weder eine strenge Folge der Theorie sind, noch auch den Beobachtungen über die Brechungsindices im mindesten genügen.

Ganz anders gestaltet sich das Resultat, wenn man die den Cauchy'schen Principien ohne jede Vernachlässigung entspringenden Formeln für Intensität und Phase des reflectirten Lichtes mit den Beobachtungen vergleicht. Diese Theorie liefert ganz im Gegensatze zu den bekannten von Cauchy und Eisenlohr gegebenen Näherungsformeln, große Brechungsindices für die Metalle; sie unterliegt auch nicht den Einwürfen, welche Hr. Strutt²⁾ gegen die letzteren erhoben hat.

Die Endresultate lassen sich ohne jedwede Benutzung imaginärer Ausdrücke ableiten; für Schwingungen senkrecht zur Einfallsebene durch alleinige Anwendung der Continuitätsbedingungen von Cauchy auf die Gleichungen, welche die Gesetze der Wellenbewegung und der Absorption darstellen. Diese, fast unmittelbar aus der Erfahrung geschöpften Gleichungen sind für die einfallende, reflectirte und gebrochene Welle, wenn $x=0$ die Trennungsebene eines durchsichtigen und eines undurchsichtigen isotropen Mittels ist,

1) S. Eisenlohr, Pogg. Bd. CIV, S. 355.

2) Phil. Mag. May 1872, p. 321—338.

$$\sigma_1 = A_1 \cos(ax + by + ct) \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

$$\sigma_2 = A_2 \cos(-ax + by + ct + \delta) \quad . \quad (2),$$

$$\sigma = A e^{\beta_1 x} \cos(\alpha_1 x + by + ct + d) \quad . \quad (3).$$

Die Buchstaben σ bedeuten die Ausweichungen der schwingenden Theilchen, die A die Amplituden, δ und d die Phasen der reflectirten und gebrochenen Welle; ferner ist, wie die Anschauung ergiebt,

$$a = \frac{2\pi}{\lambda} \cos i, \quad b = \frac{2\pi}{\lambda} \sin i, \quad c = \frac{2\pi}{\tau},$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda'} \cos r, \quad \beta_1 = \frac{\gamma_1}{\cos r},$$

wenn man mit i den Einfallswinkel, mit r den Brechungswinkel, λ die Wellenlänge im durchsichtigen, λ' die im undurchsichtigen Medium, τ die Schwingungsdauer und $2m\gamma_1$ den physikalischen Extinctionscoefficienten bezeichnet. Wird noch zur Abkürzung

$$\alpha_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \alpha, \quad \beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \beta, \quad \gamma_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \gamma \quad . \quad (4)$$

gesetzt, so ist wegen der Beziehung

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\sin i}{\sin r} = \nu$$

$$\alpha^2 = \nu^2 - \sin^2 i \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

$$\beta^2 = \frac{\nu^2 \gamma^2}{\nu^2 - \sin^2 i} \quad . \quad . \quad . \quad (6).$$

ν ist der Brechungsindex; die Gröfse γ nenne ich, weil sie überall in gleicher Linie mit ν rangirt, den *Extinctions-index*. Der in den Rechnungen unbequem zu handhabende physikalische Extinctionscoefficient ist also $= \frac{4\pi m}{\lambda} \gamma$, wenn $m = \log e = 0,43429$.

Die Gleichungen (1) bis (3) sind als particuläre Integrale von partiellen Differentialgleichungen zu betrachten, welche die Beziehungen der im Innern des lichtfortpflanzenden Körpers thätigen Kräfte zu einander darstellen.

Differentialgleichungen für die Lichtbewegung in absorbirenden Medien sind von O'Brien ¹⁾, Strutt ²⁾,

1) *Transactions of the Cambridge Phil. Soc.* VII, p. 421; VIII, p. 27.

2) *Phil. Mag.* 1872, p. 321.

O. E.
Dynam
lytisch
für vol
tätsglei

hinzu,
gen, w
darstel
besond
ist zu
Helm
noch z
Disper

Ich
gestell
nach L
sprech
index
fordern
wenn
einer f

verallg
Theile
darstel
gung

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t_1} +$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} +$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} +$$

1) Po

2) Mo

Pogg

O. E. Meyer¹⁾, Helmholtz²⁾ mittels Principien der Dynamik aufgestellt werden. — O'Brien fügte zur analytischen Darstellung der Absorption den gewöhnlichen, für vollkommen durchsichtige Medien geltenden, Elasticitätsgleichungen eine Summe von Gliedern

$$\sum_n h_n \frac{d^n \sigma}{dt^n}$$

hinzu, welche einen Reibungswiderstand, ähnlich demjenigen, welchen ein schwingendes Pendel in der Luft erleidet, darstellt. Die Strutt'sche Differentialgleichung ist ein besonderer Fall der O'Brien'schen; die von O. E. Meyer ist zu speciell, um die anomale Dispersion zu erklären. Helmholtz' Gleichungen gestatten, bis auf einen einzigen noch zweifelhaften Punkt, die Erscheinungen der anomalen Dispersion vollständig abzuleiten.

Ich habe nun gefunden, daß sämtliche bis jetzt aufgestellten Differentialgleichungen, die Helmholtz'schen nach Hinzufügung der den andern beiden Coordinaten entsprechenden Glieder, *dieselbe* Abhängigkeit des Brechungsindex und Extinctionscoefficienten vom Einfallswinkel erfordern. Man erhält *dieselbe* Abhängigkeit auch dann noch, wenn man die Bewegungsgleichungen durch Hinzufügen einer Summe

$$\sum_{\mu} k_{\mu} \frac{\partial^{\mu}}{\partial t^{\mu}} A_2 \vartheta$$

verallgemeinert, welche eine Reibung der schwingenden Theilchen nach Art der inneren Reibung der Flüssigkeiten darstellt. Die Differentialgleichungen für die Lichtbewegung in opaken Medien nehmen alsdann die Form an:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \sum_n h_n \frac{\partial^n \xi}{\partial t^n} &= (L + M) \frac{\partial v}{\partial x} + M A_2 \xi + \sum_{\mu} k_{\mu} \frac{\partial^{\mu}}{\partial t^{\mu}} A_2 \xi \\ \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \sum_n h_n \frac{\partial^n \eta}{\partial t^n} &= (L + M) \frac{\partial v}{\partial y} + M A_2 \eta + \sum_{\mu} k_{\mu} \frac{\partial^{\mu}}{\partial t^{\mu}} A_2 \eta \\ \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + \sum_n h_n \frac{\partial^n \zeta}{\partial t^n} &= (L + M) \frac{\partial v}{\partial z} + M A_2 \zeta + \sum_{\mu} k_{\mu} \frac{\partial^{\mu}}{\partial t^{\mu}} A_2 \zeta \end{aligned} \right\} (7),$$

1) Pogg. Ann. Bd. 145, S. 80.

2) Monatsbericht d. K. Akad. zu Berlin; 29. Oct. 1874.

Poggendorff's Annal. Bd. CLIX.

worin ξ , η , ζ die Componenten der Verschiebungen nach drei rechtwinkligen Coordinatenaxen, L und M die beiden Elasticitätscoëfficienten, $A_2\sigma = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \sigma}{\partial z^2}$ und die cubische Ausdehnung $v = \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z}$.

Setzt man in den Gleichungen (7) für ξ , η , ζ je ein particuläres Integral (3) ein, so erhält man zur Bestimmung der Constanten α_1 und β_1 oder der durch die Gleichungen (4) bis (6) mit ihnen verbundenen Brechungs- und Extinctionsindices ν und γ die Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \nu^2(\nu^2 - \gamma^2 - \sin^2 i) &= (\nu^2 - \sin^2 i)F \\ \nu\gamma &= E \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

in denen F und E Functionen der Schwingungsdauer, aber unabhängig vom Einfallswinkel sind. Die Gleichungen (8) liefern die, im Allgemeinen anomale, Dispersion. Für $i = 0$ gehen sie über in

$$\left. \begin{aligned} n_2 - g_2 &= F, \\ ng &= E \end{aligned} \right\} \quad (9),$$

wenn man mit n und g den Brechungs-, resp. Extinctionsindex für normale Incidenz bezeichnet. Mit (9) verbunden ergeben die Gleichungen (8)

$$\left. \begin{aligned} 2\nu^2 &= n^2 - g^2 + \sin^2 i + V(n^2 - g^2 - \sin^2 i) + 4n^2 g^2, \\ \nu\gamma &= ng \end{aligned} \right\} \quad (10).$$

Diese beiden Gleichungen (10) stellen die Abhängigkeit der Brechung und Absorption vom Einfallswinkel dar. Es sind dieselben, welche Cauchy angedeutet und Hr. Ketteler¹⁾ aus den Cauchy'schen Andeutungen eruiert hat. *Ableiten* kann man sie nur mit Hülfe der Differentialgleichungen (7); andere, nicht in diesen enthaltene lineare Differentialgleichungen mit partiellen Differentialen liefern eine andere Abhängigkeit.

Wie ich bereits in einem früheren Aufsätze bemerkt habe, ist die Aenderung der Brechung mit zunehmender

1) Verhandl. des naturh. Vereins der Rheinl. XXXII, 4, II, S. 70, Separat-Abdruck.

Incide
Licht
den V
rothes
erreich
aus d
Incide
große
scheid
Brech
für n ,
Silber.
Werth
gigkei
such
index
dazuge
meln
chung
stigen
1874),
die B
W
die In
halten
ist, fü
unter

Für n

Die F

Incidenz außerordentlich gering. Beim Silber hat für blaues Licht von bestimmter Brechbarkeit der Extinctionsindex g den Werth 2,6, für violettes ist er kleiner, für gelbes und rothes größer, doch kleiner als 3,9; die Brechungsindices n erreichen und übersteigen den Werth 5. Berechnet man aus den Formeln (10) die Werthe von ν für verschiedene Incidenzen, so findet man Zahlen, welche sich selbst für große Einfallswinkel nicht merklich von g und n unterscheiden. Dasselbe gilt für die größeren Werthe der Brechungsindices der Farbstoffe, bei denen die Werthe für n , aber dafür auch die für g geringer sind als beim Silber. Am meisten könnte man hoffen, für die kleinsten Werthe der Brechungsindices der Farbstoffe die Abhängigkeit dieser Größen vom Einfallswinkel durch den Versuch nachweisen zu können. Den kleinsten Brechungsindex des festen Fuchsins bestimmte ich zu 1,224; der dazugehörige Werth von g^2 ist ungefähr 0,073; die Formeln (10) liefern für den Einfallswinkel 60° für den Brechungsindex ν den Werth 1,248. Selbst für diesen günstigen Fall erreicht, wie man sieht (Monatsber. 19. Nov. 1874), die Differenz der Zahlen 1,248 und 1,224 noch nicht die Beobachtungsfehler einer Beobachtungsreihe.

Wenden wir Cauchy's Princip der Continuität auf die Integrale (3) der Differentialgleichungen (7) an, so erhalten wir, wenn das Licht *in der Einfallsebene polarisirt ist*, für die Intensität I und die Phasenänderung δ des unter dem Einfallswinkel i reflectirten Lichtes

$$I^2 = \frac{(\alpha - \cos i)^2 + \beta^2}{(\alpha + \cos i)^2 + \beta^2} \quad . \quad . \quad . \quad (11),$$

$$\tan \delta = - \frac{2\beta \cos i}{\alpha^2 + \beta^2 - \cos^2 i} \quad . \quad . \quad (12).$$

Für normale Incidenz gehen diese Formeln über in

$$I_o^2 = \frac{(n-1)^2 + g^2}{(n+1)^2 + g^2} \quad . \quad . \quad . \quad (13),$$

$$\tan \delta = - \frac{2g}{n^2 + g^2 - 1} \quad . \quad . \quad . \quad (14).$$

Die Formeln (13) und (14) sind nur der Form nach iden-

tisch mit den Näherungsformeln Cauchy's, die von letzteren gelieferten Werthe sind wesentlich verschieden, weil n und g in ihnen ganz andere numerische Werthe haben.

Für senkrecht zur Einfallsebene polarisirtes Licht sind den Integralen (3), welche die transversalen Schwingungen darstellen, die analogen für die longitudinalen hinzuzufügen. Die Hinzunahme der letzteren scheint geboten, wenn man den Differentialgleichungen (7) auf die allgemeinste Weise genügen will. Von Seiten der Erfahrung liefs sich bis jetzt ihr Vorhandenseyn weder nachweisen noch mit Erfolg bestreiten. — Wendet man auf alle vorkommenden Schwingungen das Princip der Continuität an, so kann man die Schlusresultate ohne jede Benutzung imaginärer Ausdrücke, leichter aber durch das von Eisenlohr zur Ableitung der Cauchy'schen Näherungsformeln (Pogg. Ann. Bd. 104) benutzte Verfahren aufstellen. Die nach beiden Rechnungsweisen erhaltenen Ausdrücke sind identisch. In gleicher Weise erhält man direct für das Verhältniß $\frac{J^2}{I^2}$ der Intensitäten des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes zu dem in der Einfallsebene polarisirten den Ausdruck

$$\frac{J^2}{I^2} = \frac{P^2 + Q^2}{R^2 + S^2} \quad \dots \quad (15)$$

und für die Differenz A der Phasenänderung δ_1 des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes *minus* der Phasenänderung δ des in der Einfallsebene polarisirten

$$\text{tang } A = \frac{QR - PS}{PQ - QS} \quad \dots \quad (16),$$

worin

$$\left. \begin{aligned} P &= \alpha - \sin i \operatorname{tg} i + p \beta \operatorname{tg} i, \\ Q &= (\alpha + \cos i) p \operatorname{tg} i - \beta, \\ R &= \alpha + \sin i \operatorname{tg} i - p \beta \operatorname{tg} i, \\ S &= (\alpha - \cos i) p \operatorname{tg} i + \beta \end{aligned} \right\} \quad (17).$$

p bedeutet eine Gröfse, welche die aus der Annahme der Longitudinal-Schwingungen hervorgehende Ellipticität darstellt; sie kann durch den Versuch auf verschiedene Weise bestimmt werden.

Für den Haupteinfallswinkel θ wird $\tan A = \infty$, der Nenner in (16) also Null, und demgemäß

$$\frac{\alpha - \sin \theta \tan \theta + p \beta \tan \theta}{p \tan \theta (\alpha + \cos \theta) - \beta} = \frac{p \tan \theta (\alpha - \cos \theta) + \beta}{\alpha + \sin \theta \tan \theta - p \beta \tan \theta} \quad (18).$$

Setzt man auch in (15) $i = \theta$ und berücksichtigt (18), so erhält man für das Hauptamplitudenverhältniß $\frac{J}{I}$, dessen numerischer, durch die Beobachtung bestimmter Werth c sey, die Gleichung

$$\frac{p (\sin \theta + \alpha \tan \theta) - \beta}{\alpha + \sin \theta \tan \theta - p \beta \tan \theta} = c \quad (19).$$

Aus (18) und (19) folgen für p die beiden Ausdrücke

$$p = \frac{c \alpha + c \sin \theta \tan \theta + \beta}{\alpha \tan \theta + \sin \theta + c \beta \tan \theta} \quad (20),$$

$$p = \frac{\alpha - \sin \theta \tan \theta - c \beta}{c \alpha \tan \theta - \beta \tan \theta - c \sin \theta} \quad (21).$$

Durch jeden derselben kann die Gröfse p berechnet werden, wenn der Einfallswinkel θ , das Hauptamplitudenverhältniß c und außerdem Extinctions- und Brechungsindex bekannt sind. Die Extinctionsindices des Silbers habe ich, wie ich in einer besonderen Abhandlung zeigen werde, für alle Farben durch Versuche bestimmt; für die Brechungsindices läßt sich ohne Schwierigkeit nur beweisen, daß sie größer als 3 sind. Eliminirt man daher aus den letzten beiden Gleichungen die den Brechungsindex enthaltende Gröfse α , so erhält man für p den Ausdruck

$$p = \frac{1}{2} \cdot \frac{D_1 - D_2}{D} \quad (22),$$

in welchem

$$D_1 = 1 + c^2 + 4c\beta \cos \theta$$

$$D_2 = \sqrt{(1 + c^2)^2 (1 - 4\beta^2 \cos^2 \theta) + 16c^2 \cos^2 \theta (\beta^2 - \sin^2 \theta)}$$

$$D = c \sin 2\theta + \beta (1 + c^2) \sin \theta.$$

Hierin hat die Wurzel den positiven Werth und

$$\beta = + \frac{\sqrt{\gamma}}{\sqrt{\gamma^2 - \sin^2 \theta}}$$

fällt seinem numerischen Werthe nach, wie aus den Gleichungen (10) hervorgeht, mit dem Extinctionsindex g fast zusammen.

Für willkürliche Werthe von c und β kann p imaginär werden, für die beobachteten bleibt p immer $< \frac{1}{2}$; für Silber erreicht es den größten Werth, etwas größer als $\frac{1}{3}$.

Die Vereinigung der beiden Ausdrücke (20) und (21) ergibt für α die Gleichung

$$\alpha = A + \sqrt{A^2 - B} \quad . \quad . \quad . \quad (23),$$

worin die Wurzel positiv und

$$A = -\frac{1+c^2}{1-c^2} \cdot \frac{\sin \theta}{\operatorname{tg} 2\theta} \quad . \quad . \quad . \quad (24),$$

$$B = \beta^2 - \sin^2 \theta \quad . \quad . \quad . \quad (25).$$

So lange der Haupteinfallswinkel $\theta > 45^\circ$, ist $\operatorname{tg} 2\theta$ negativ, die GröÙe A also positiv, B ist nur für stark absorbirende Substanzen positiv, für schwach opake Medien negativ.

Für $c=0$, $\beta=0$, also für vollkommen transparente Medien, ergeben die letzten Gleichungen $\alpha = \sin \theta \operatorname{tg} \theta$, oder da $v^2 = \alpha^2 + \sin^2 \theta$, für den Brechungsindex v selbst $v = \operatorname{tg} \theta$, d. h. das Brewster'sche Gesetz.

Die Formeln (23) bis (25) lehren den Brechungsindex kennen, wenn Haupteinfallswinkel, Hauptamplitudenverhältniß und Extinctionsindex bekannt sind; sie liefern für die Metalle große Brechungsindices.

Für die Linie F fand ich beim Silber

$$\theta = 68^\circ 45', \quad c = 0,85, \quad \beta = 2,7.$$

Aus den Gleichungen (23) bis (25) findet man

$$A = 6,68, \quad B = 6,42, \quad \alpha = 12,84.$$

Der Werth des Brechungsindex n weicht nicht merklich von α ab; die Theorie liefert also sehr große Brechungsindices. Man erkennt ferner leicht, daß dieser Theorie zufolge die Brechungsindices des Silbers mit der Schwin-

gung
sen
diese
So le
daß
müsse
Nach
Zahl
ten V
wird
leiten
V
mit
norm
für d
rechn
teten
so gr
die K
groß
unric
sich
selbs
chun
darst
Lich
acht
gebe
chem
beob
bere
acht
statt
in d
setz
senä

gungsdauer des Lichtes wachsen, weil jede der drei Gröfsen θ , c , β mit der Schwingungsdauer zunimmt. Auch diese Folgerung stimmt mit den Beobachtungen überein. So leicht es auch ist, durch den Versuch zu beweisen, daß die Brechungsindices des Silbers gröfser als 3 seyn müssen, so schwierig dürfte es seyn, den experimentellen Nachweis zu liefern, daß sie kleiner als die berechnete Zahl 12,84 sind. Aus den Abweichungen der beobachteten Werthe der Brechungsindices von den berechneten wird man daher die Ungenauigkeit der Theorie kaum herleiten können.

Vergleichen wir jetzt die Ergebnisse der Rechnung mit unseren Beobachtungen der Phasenänderungen bei normaler Incidenz. Ich habe die Vergleichung zunächst für das Fuchsin durchgeführt und gefunden, daß die berechneten Werthe der Phasenänderung von den beobachteten Abweichungen zeigen, welche im Allgemeinen um so gröfser sind, je stärker die Absorption und je stärker die Brechung ist. Doch sind diese Abweichungen nicht grofs genug, um mit einiger Sicherheit die Theorie als unrichtig bezeichnen zu können. Anders jedoch gestaltet sich das Resultat der Vergleichung bei den Metallen selbst. Die Formel (14), in welcher n und g den Brechungs- und Extinctionsindex für den Einfallswinkel Null darstellen, liefert für die Phasenänderung des reflectirten Lichtes jedweder Farbe kleine Werthe, während die Beobachtungen des vorigen Abschnitts sehr grofse Werthe ergeben. Betrachten wir das letzterwähnte Beispiel, in welchem der Extinctionsindex 2,7 und der aus diesem, dem beobachteten Haupteinfallswinkel und dem Hauptazimuth berechnete Brechungsindex 12,84 ist. Da bei den Beobachtungen der Phasenänderung die Reflexion im Glase stattfindet, dessen Brechungsindex 1,48 ist, so haben wir in der Formel (14) für n die Zahl $\frac{12,48}{1,48}$ und $g = \frac{2,7}{1,48}$ zu setzen; dieselbe giebt alsdann für die Tangente der Phasenänderung noch nicht $\frac{1}{10}$, während den Beobachtungen

zufolge $\tan \delta$ nahezu unendlich ist. Derselbe Widerspruch zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der Phasenänderung bei der Reflexion am Silber findet für die anderen Farben statt.

Am Ende des vorigen Abschnitts habe ich bereits erwähnt, daß auch die anderen Metalle, bei normaler Reflexion eine Phasenänderung zeigen, welche einem Gangunterschiede von nahezu einer Viertel-Wellenlänge entspricht. Wir sind nun zwar nicht im Stande, in gleicher Weise wie beim Silber die Absorption und Brechung durch den Versuch zu ermitteln, dürfen aber aus mehrfachen Gründen schließen, daß von den Größen n und g eine jede beträchtlich größer als 1 ist. Soll aber, wie die Beobachtungen über die Phasenänderungen dies verlangen, der Nenner der Formel (14) verschwinden, so muß $n^2 + g^2 = 1$ werden, was für n und g ganz unannehmbare Werthe verlangt. — Wir sehen also, daß die Ergebnisse der gegenwärtigen Theorie den Versuchen auch nicht einmal annähernd entsprechen. Daß jene Ergebnisse einen Rechenfehler enthalten, glaube ich deswegen nicht, weil ich sie nach verschiedenen Rechnungsweisen identisch bekommen habe. Ich ziehe daher aus meinen Versuchen zunächst den Schluß, daß die Fundamente der Theorie einer wesentlichen Aenderung bedürfen.

Berlin, den 2. October 1875.

III.

Bro

Ph

u

(Der

Es

lich

wie

loh

del

Au

che

wir

dig

ver

zal

ten

Er

ge

sin

ge

de

So

zi

m

g

u

th

m

st

e

n

III. *Das elektrische Leitungsvermögen der Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoffsäure, der Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Wein- und Essigsäure in wässerigen Lösungen; von F. Kohlrausch.*

(Der K. Baierischen Akademie der Wissenschaften im Auszuge mitgetheilt am 5. November 1875.)

Es wird vielleicht Mancher zweifeln, ob eine so ausführliche Untersuchung des Leitungsvermögens der Säuren, wie sie hier mitgetheilt wird, die darauf verwendete Mühe lohne; ganz gewiß steht für einen Theil der hier behandelten Körper kein entsprechender praktischer Nutzen in Aussicht. Aber wenn man zunächst nicht weiß, an welcher Seite eine Erscheinung Gesetzmäßigkeiten zeigen wird, so bleibt kaum ein anderer Weg, als sie vollständig zu untersuchen. Und gerade im Gebiet des Leitungsvermögens der Elektrolyte haben die früheren, wenn auch zahlreichen aber doch mit wenigen Ausnahmen vereinzelt und minder genauen Bestimmungen keinen erheblichen Erfolg gehabt; deßwegen muß man versuchen, ob eingehendere und umfassendere Beobachtungen glücklicher sind. Vielleicht lassen sich aus quantitativen Beziehungen, vielleicht auch aus kleinen Eigenthümlichkeiten, welche der oberflächlichen Beobachtung entgehen können, neue Schlussfolgerungen auf das Wesen der Erscheinungen ziehen.

Ich glaube, daß die in dem vorliegenden Aufsatze mitgetheilten Resultate theilweise bereits die obige Erwägung rechtfertigen. So führen die an der Schwefelsäure und Essigsäure gefundenen Eigenschaften zu der Vermuthung, daß eine Flüssigkeit, welche nur aus *einer* chemisch festen Verbindung besteht, dem elektrischen Strome stets einen großen Widerstand entgegensetzt, daß also erst *durch* die Mischung mit anderen Flüssigkeiten, z. B. mit Wasser, ein guter Leiter entsteht. Die concentrirte

Essigsäure nämlich ist ein Nichtleiter von der Ordnung des Aethers; concentrirte Schwefelsäure leitet mindestens 12mal schlechter als man bis jetzt angenommen hat. Durch Mischung dieser Körper mit dem gleichfalls sehr schlecht leitenden Wasser entstehen Flüssigkeiten, welche bis zu 10000mal besser leiten als die Bestandtheile einzeln. Sobald aber die Bestandtheile wieder in einem solchen Verhältnisse zu einander stehen, in welchem sie selbst nachweisbar eine chemische Verbindung eingehen, so äußert sich dieß in einem nachtheiligen Einfluß auf das Leitungsvermögen.

Auch die Gruppe der untersuchten einbasischen unorganischen Säuren liefert ein interessantes Resultat durch die Uebereinstimmung der Leitungsvermögen von Lösungen, welche eine gleiche Anzahl von Moleculen enthalten.

Endlich darf ich wohl darauf hinweisen, daß einige Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung in Verbindung mit einer früheren von Grotrian und mir ausgeführten Arbeit und mit den von Hittorf gefundenen elektrolytischen Ueberführungszahlen zu einem übersichtlichen Ausdruck der Leitungsvermögen vieler verdünnter wässriger Lösungen geführt haben ¹⁾.

Die meisten hier mitgetheilten Bestimmungen beziehen sich auf Flüssigkeiten, deren Leitungsvermögen noch nicht beobachtet worden ist.

An der Schwefelsäure, welche früher von Nippoldt und mir ²⁾ und dann, mit besonderer Rücksicht auf den Temperatur-Einfluß, von Grotrian ³⁾ untersucht worden ist, dachte ich ursprünglich nur noch einige ergänzende Beobachtungen vorzunehmen und den Rest von Polarisation, welcher den blanken Platinelektroden damals noch anhaftete, zu eliminiren. Da aber die merkwürdigen Verhältnisse der concentrirteren Säure, welche früher nicht untersucht wurden, eine größere Arbeit in Anspruch nah-

1) Gött. Nachr. 1876. Mai 6. S. 213.

2) Pogg. Ann. CXXVIII.

3) Grotrian. Ebd. CLI, 375.

men, habe ich dann auch die übrigen Concentrationen noch einmal durchgenommen, was mir übrigens durch Grotrian's Arbeit über den Einfluss der Temperatur wesentlich erleichtert wurde. Ich glaube, dass die Kenntniss dieser Säure jetzt zu einem überall genügenden Abschluss gelangt ist. Die Vergleichenungen mit den früheren Bestimmungen erfolgen in §. 6.

Die Salzsäure noch einmal zu untersuchen, wurde ich besonders durch den von anderen Körpern abweichenden Gang der Resultate Grotrian's mit dem Säuregehalt der Lösung veranlasst. Ich fand diese Ausnahmstellung nicht bestätigt; der Unterschied klärte sich dann sehr einfach durch einen in der Abschrift der specifischen Gewichte untergelaufenen Irrthum auf, worüber Grotrian bereits eine Mittheilung gemacht hat ¹⁾.

1. Die Widerstandsbestimmung.

In Betreff des Verfahrens bei den Beobachtungen brauche ich der früheren, in Gemeinschaft mit O. Grotrian ausgeführten Arbeit über die Chloride der Alkalien und die Salpetersäure ²⁾ nur wenige Worte hinzuzufügen.

Außer den dort genannten Glasgefäßen, in denen die Widerstände bestimmt wurden, kommen jetzt noch drei mit II, VI α und VII bezeichnete zur Anwendung, sowie einmal der Raum (P) zwischen zwei Platinschalen, welche bereits bei der Widerstandsbestimmung des Wassers ³⁾ gebraucht worden sind.

Die Widerstände der mit Quecksilber von 0° gefüllten Gefäße sind

No. I	II	V	VI
0,010266	0,003611	0,0005074	0,0003401
VI α	VII	P	
0,0002303	0,0001693	0,00000115.	

1) Grotrian. Pogg. Ann. CLVIII, 169.

2) Pogg. Ann. CLIV, 1, 225.

3) Münch. Sitz.-Ber. 1875, S. 298.

Ich werde die für die einzelnen Flüssigkeiten gebrauchten Gefäße unten neben den gefundenen Leitungsvermögen nennen, woraus man auf den beobachteten Widerstand selbst zurückschließen kann.

Wo der letztere über 1100 Siem. hinausgeht, mußte das gewöhnliche Verfahren der Widerstandsbestimmung etwas abgeändert oder zu dem Rheochord aus ausgespannten Drähten eine Siemens'sche Scale zugezogen werden. Hierdurch kann die Genauigkeit der Resultate ein wenig beeinträchtigt werden, theilweise weil die Temperatur in dem Kasten gelegentlich einige Grade von der Zimmertemperatur abweichen mag, dann aber auch, weil die Messung mit ungleichen Zweigwiderständen nicht die Genauigkeit bietet wie mit gleichen, welche man vertauschen kann. Die vierte Ziffer in den Leitungsvermögen hat dann ¹⁾ keinen Werth mehr.

Es hat sich in den früheren Beobachtungen überall herausgestellt, daß das Leitungsvermögen mit der Tem-

- 1) Dieß trifft die Essigsäuren, die 5procentige Phosphorsäure und die ganz concentrirten Schwefelsäuren von mehr als 96 Proc.

Ich will als Beleg der Abwesenheit von Extraströmen in den Siemens'schen Rollen einige Vergleichen zwischen ihnen und ausgespannten Widerständen anführen, die mit constanten und mit Wechselströmen angestellt wurden.

Zur Beurtheilung der Unveränderlichkeit mit der Zeit stelle ich den ersteren Vergleichen noch solche von älterem Datum an die Seite. Die Differenzen bedeuten Siemens'scher Satz minus Rheochord.

	Constanter Strom		Wechselstrom
	1873.	1875.	1875.
1000 Siem.	— 0,02	— 0,08	— 0,20
400 "	— 0,18	— 0,22	— 0,09
100 "	± 0,00	+ 0,04	+ 0,05
20 "	— 0,07	— 0,03	— 0,02.

Die Unterschiede der Differenzen sind unregelmäßig und liegen innerhalb der Versuchsfehler.

Der Siemens'sche Satz war auf die früher genannten Normaleinheiten (l. c.) zurückgeführt worden. Dabei hatte sich eine sehr befriedigende Genauigkeit der Abgleichung ergeben, indem die größten relativen Fehler betrugen

in den Zehnteln	Einern	Zehnern	Hundertern	Tausenden
$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{1000}$

peratur in nicht zu weiten Gränzen ungefähr gleichmäfsig wächst. Defswegen habe ich jetzt meistens nur noch bei zwei Temperaturen beobachtet, um den Coëfficienten erster Ordnung zu bestimmen. Um der Vergleichbarkeit willen sind diese Temperaturen für die verschiedenen Flüssigkeiten nahe dieselben, nämlich etwa 18° und 26° . Die abgeleiteten Temperaturcoëfficienten gelten also beiläufig für 22° . Wo das Material vorlag sie auf genau diese Temperatur zu beziehen, wie z. B. bei der Schwefelsäure, da ist dies geschehen.

Es beruht jedes Leitungsvermögen entweder wie früher auf zwei vollständigen Beobachtungssätzen (welche ausnahmslos gut übereinstimmten und defswegen nicht einzeln aufgeführt zu werden brauchen) oder auf einer Bestimmung, in welcher selbst eine Controle gegen Fehler und eine Elimination von Temperaturschwankungen gegeben war. Man wählte nämlich den einen der Widerstände, zwischen denen interpolirt wurde (CLIV, S. 6), dem der Flüssigkeit nahe gleich und beobachtete mit ihm zum Anfang und zum Schluss.

2. Die untersuchten Flüssigkeiten.

Die Substanzen waren in möglichster Reinheit aus dem chemischen Laboratorium von Hrn. E. Merck in Darmstadt bezogen worden. Brom- und Jod-Wasserstoff enthielten etwas freies Brom bez. Jod; in den stärksten Phosphorsäuren zeigte sich mit der Zeit eine leichte Trübung, bestehend aus sehr feinen leichten Flocken, vermuthlich von einer Spur Thonerde herrührend.

Im Ganzen sind etwa 70 Lösungen zur Beobachtung gekommen, die meistens bis an die Gränze der Löslichkeit des Körpers im Wasser gehen. Nur HBr und HJ wurden nur in verdünntem Zustande untersucht.

Die beobachteten *specifischen Gewichte*, durch den Gewichtsverlust eines Glaskörpers unter den nöthigen Correctionen bestimmt und auf Wasser von 4° bezogen, sind meistens in der vierten Decimale bis auf etwa zwei Ein-

heiten als sicher anzusehen; bei den stärksten Phosphorsäuren und Schwefelsäuren, deren Zähigkeit einer genauen Wägung hinderlich ist, sowie den Wasserstoffsäuren und der Essigsäure, welche man nicht in geschlossenem Wagekasten untersuchen konnte, mag sich der Fehler auf 5 Einheiten der vierten Decimale belaufen.

Für jede Säure sind dann alle specifischen Gewichte auf eine gemeinsame Temperatur (entweder 15° oder 18°) umgerechnet worden, und zwar mit Hülfe der Ausdehnungscoefficienten, welche für Weinsäure von Gerlach¹⁾, für Essigsäure von Kopp²⁾ gegeben werden. Für eine starke Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure bestimmte ich selbst die specifischen Gewichte bei etwa 10° und 22° und leitete daraus die Ausdehnungscoefficienten ab. Aus diesen Zahlen und der bekannten Ausdehnung des Wassers wurde diejenige jeder Concentration linear interpolirt, was hier vollständig genügt. Brom- und Jodwasserstoff wurden wie Salzsäure behandelt, Oxalsäure, die nur bis 7 Proc. löslich ist, wie Wasser.

Die wässerigen Lösungen der Weinsäure und Oxalsäure wurden durch Auflösen gewogener Mengen der krystallisirten Substanzen bereitet. Die Weinsäure, bei welcher kein Verlust an Krystallwasser zu befürchten ist, hatte drei Tage lang neben Schwefelsäure im Vacuum von etwa 10^{mm} Druck gestanden.

Die Analyse je einer Lösung von Chlor-, Brom- und Jod-Wasserstoff liefs Hr. Dr. Rößler freundlichst unter seiner Leitung von Hrn. W. Rohn ausführen. Die übrigen Lösungen sind durch Mischung mit gewogenen Mengen Wassers hierauf zurückgeführt worden.

Ebenso wurden die meisten Schwefelsäurelösungen durch Mischen mit einer von Hrn. Dr. Heumann titrirten 95,2 procentigen Säure bereitet. Die so erhaltenen Procentgehalte wurden nun mit den specifischen Gewichten graphisch

1) Gerlach, Spec. Gew. der Salzlösungen. Freiberg 1859.

2) Kopp, Pogg. Ann. LXXII, 252.

dargestellt¹⁾ und durch den regelmässigen Verlauf der Curve bestätigt. Diese Curve diente für einige Säuren, welche später aus anderer käuflicher Säure gemischt wurden, anstatt der Analyse. Starke Säuren lassen sich freilich durch ihr specifisches Gewicht direct nicht genau ermitteln, weil letzteres sich hier wenig mit dem Procentgehalt ändert, wohl aber nach einer gemessenen Verdünnung. Obwohl diese Bestimmung der chemischen Analyse an Genauigkeit nicht nachstehen dürfte, so soll doch durch ein * angezeigt werden, daß der Gehalt auf dem specifischen Gewicht beruht.

Außer der käuflichen Säure, die nie über 97 Proc. H_2SO_4 hatte, wünschte ich auch stärkere Gehalte zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde der käuflichen Säure Anhydrit in ungefähr richtigem Verhältniß, um reines H_2SO_4 zu geben, zugesetzt, theilweise liefs man auch eine schwache Nordhäuser Säure auskrystallisiren und im warmen Zimmer die Krystalle abtropfen. Letztere wurden alsdann geschmolzen und mit der anderen erwähnten Säure zusammen noch einmal bei mässiger Temperatur zum langsamen Krystallisiren gebracht. Im warmen Zimmer und im verschlossenen Scheidetrichter liefs man diese Krystalle zuerst gründlich abtropfen (auch diese Mutterlauge erstarrte bei etwa 0° vollständig) und schmolz sie alsdann wieder. Die so erhaltene Schwefelsäure, in gewogenem Verhältniß mit Wasser verdünnt, ergab eine Säure von 29,27 Proc.

- 1) Die Curve bestätigt die bekannten Wägungen von Bineau durchweg recht befriedigend. Die unteren Zahlen sind von Bineau, die oberen aus meiner Curve abgeleitet:

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95 Proc.
18°	1,067	,141	,221	,306	,398	,502	,615	,732	,817	,837
15°	1,068	,144	,223	,306	,398	,501	,615	,734	,822	,838

Die neuere Tabelle von Kolb (*Bull. Soc. Industr. Mulhausen* 1872. 209) weicht in den geringen Concentrationen stärker ab, was aber von der Berechnungsweise herrührt. Hr. Kolb interpolirt nämlich zwischen 0° und 100° linear auf 15°, was natürlich für das Wasser und die schwachen Säuren nicht erlaubt ist. So bekommt er für Wasser von 15° 0,995 anstatt 0,999.

nach der Analyse von Hrn. Dr. Rößler und Hrn. Rohn, und nach dem specifischen Gewicht 29,37, woraus dann rückwärts der Gehalt der Flüssigkeit von 99,4 Proc. berechnet wurde¹⁾).

Außerdem kamen einige andere concentrirte oder rauchende Säuren zur Untersuchung, deren Gehalt auf dem specifischen Gewicht von Verdünnungen beruht.

Die Essigsäuren unter 50 Proc. wurden aus einer käuflichen Säure bereitet, welche zu titriren Hr. Dr. Heumann die Güte hatte. Der ferner gebrauchte Eisessig hatte angeblich 99,7 Proc.; der Schmelzpunkt war 14°,8 und würde nach Rüdorff²⁾ dem Gehalte 99 Proc. entsprechen. Aus diesem Eisessig wurden die Säuren über 50 Proc. gemischt³⁾).

Der Gehalt der stärksten Phosphorsäure war angeblich 62 Proc. Anhydrit; aus den Verdünnungen wurde mittels der von Watts⁴⁾ gegebenen Tabelle der specifischen Gewichte die Zahl 63,1 berechnet.

Die *rauchende Salpetersäure* war nach Angabe der Fabrik vom specifischen Gewicht 1,48, woraus der Gehalt nach der Tabelle von Ure bestimmt wurde. Diefs ist also nur eine beiläufige Schätzung. Eine genaue Bestimmung

1) Das specifische Gewicht dieser Säure fand ich = 1,8345, während für 96,7 Proc. 1,8391 herauskam. Danach würde die Schwefelsäure vor ihrem Concentrationspunkt ein Maximum der Dichtigkeit besitzen. Freilich ist mir diese Eigenthümlichkeit erst nach dem Versuche aufgefallen, sonst würde ich sie durch eine Wiederholung der Wägung bestätigt oder berichtigt haben. Unmöglich ist es also nicht, daß ein Irrthum vorliegt, aber sehr unwahrscheinlich. Uebrigens kennt man dieselbe Eigenschaft schon an der Essigsäure, und die Wägungen von Bineau und Kolb schloßsen sie auch für die Schwefelsäure nicht aus, da der erstere nicht über 98,5 Proc. und der letztere nicht zwischen 92,2 und 100 Proc. beobachtet hat.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. CXL, 18.

3) Nach Kopp hat die concentrirte Essigsäure bei 18° das specifische Gewicht 1,0597, während ich nur 1,0490 finde. Ich weiß keinen Grund für den Unterschied anzugeben.

4) Watts, Jahresbericht d. Chemie 1865. 137.

würde
zweckl

In
achtung

Der
zwar v
setzung
Die üb
säure g
theile
sie ger
daß de
bestimm
worden

Die
von 0°
wurden
säuren
die Sc
90,5 9
säure;
61,4 7
in P

In
mögen
die na
der T
der l
50 Pro
peratur

Ich
einma
samm

1) G
Pogg

würde ja auch wegen des Gehalts an Untersalpetersäure zwecklos seyn.

3. Die beobachteten Resultate.

In Tab. I sind die sämmtlichen Ergebnisse der Beobachtung zusammengestellt.

Der Procentgehalt bedeutet Gewichtstheile Säure, und zwar von der darüber angegebenen chemischen Zusammensetzung, in 100 Gewichtstheilen der wässerigen Lösung. Die über 100 hinausgehenden Procentzahlen für Schwefelsäure geben diejenigen Gewichte, in welche 100 Gewichtstheile der rauchenden Säure sich verwandeln, wenn man sie gerade mit Wasser zu H_2SO_4 sättigt. Der * bedeutet, daß der Gehalt der Lösung aus dem specifischen Gewicht bestimmt wurde, wie im vorigen Paragraphen angegeben worden ist.

Die Leitungsvermögen k beziehen sich auf Quecksilber von 0°. Die Gefäße, in denen die Widerstände bestimmt wurden, waren: No. I für HCl und die meisten Schwefelsäuren; No. II für HBr , HJ , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 und für die Schwefelsäuren von 66,16 78,70 84,49 (auch in I) 90,5 96,4 97,2 Proc. und die folgenden; No. V für Weinsäure; VI für Essigsäure, mit Ausnahme von 0,30 1,05 61,4 76,4 Proc., welche in VII, und 99,7 Proc., welche in P bestimmt wurde. (Vgl. S. 235.)

In der vorletzten Spalte findet sich das Leitungsvermögen k_{18} bei 18°, abgeleitet aus derjenigen Beobachtung, die nahe bei 18° liegt, und aus der Aenderung von k mit der Temperatur. Zumeist ergiebt sich die Aenderung aus der letzten Spalte; für viele Schwefelsäuren unterhalb 50 Proc. jedoch sind die von Grotrian¹⁾ gegebenen Temperaturcoefficienten benutzt worden.

Ich bemerke zu den Zahlen der letzten Spalte noch einmal, daß sie (außer bei der rauchenden Salpetersäure) sämmtlich den mittleren Zuwachs des Leitungsvermögens

1) Grotrian, Pogg. Ann. CLI, 394.

für 1° zwischen 18 und 26° bedeuten, ausgedrückt in Theilen des Leitungsvermögens bei 18°.

Tabelle I.

Proc.	Temp.	Sp. Gew.	Sp. Gew.	t	k _t · 10 ³	k ₁₈ · 10 ³	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
Schwefelsäure.							
H ₂ SO ₄			bei 18°	0			
1,03				17,81	442	443	
2,51	17,2	1,0164	1,0162	17,80	1023	1026	
5,02	17,8	1,0333	1,0332	17,89	1942	1944	0,0121
				25,97	2131		
5,05	18,2	1,0334	1,0334	18,39	1994	1985	
10,05	18,3	1,0675	1,0676	18,11	3684	3679	
*15,33	18,1	1,1059	1,1060	18,08	5173	5168	0,0138
				25,91	5731		
19,95	17,6	1,1412	1,1410	18,01	6101	6100	
24,89	17,5	1,1801	1,1799	17,91	6692	6701	
29,92	18,6	1,2198	1,2201	18,09	6921	6911	
34,87	18,3	1,2613	1,2614	18,15	6801	6784	0,0174
				26,09	7737		
39,79	18,0	1,3038	1,3038	18,09	6393	6383	
49,61	18,6	1,3942	1,3946	18,40	5151	5112	
59,95	17,4	1,5019	1,5014	17,79	3476	3494	0,0213
				18,08	3502		
				25,96	4089		
*66,16	17,5	1,5711	1,5707	17,36	2517	2554	0,0236
				26,92	3099		
				38,90	3857		
				36,96	3736		
				44,78	4267		
71,46	18,6	1,6310	1,6315	18,21	1834	1823	0,0265
				26,13	2216		
75,00	18,6	1,6730	1,6735	18,13	1426	1421	0,0291
				25,86	1747		
*78,70	17,2	1,7186	1,7178	17,48	1090	1109	0,0332
				27,25	1451		
82,06	17,4	1,7556	1,7550	17,71	936	945	0,0361
				18,12	949		
*84,49	17,8	1,7784	1,7782	18,00	914	914	0,0367
				26,12	1187		
				10,73	705		
				21,58	1031		
				35,09	1538		
				10,04	687		
				20,07	988		
				30,80	1374		
				41,91	1845		
*86,10	18,9	1,7912	1,7921	17,91	924	927	0,0357
				25,90	1188		
87,52	18,5	1,8021	1,8026	18,17	959	954	0,0343
				26,05	1217		

Proc.

H₂SO₄

*90,5

*92,9

95,2

*96,4

*96,7

*97,2

99,4

99,6

*101,1

HNO₃
(86)HCl
4,74

9,81

19,50

29,48

29,54

39,03

Proc.	Temp.	Sp. Gew.	Sp. Gew.	t	k _t . 10 ³	k ₁₈ . 10 ³	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
H ₂ SO ₄			bei 18°				
*90,5	17,1	1,8203	1,8193	18,73 27,22	1005 1313	1014	0,0316
*92,9	19,0	1,8304	1,8315	18,16 25,96	1030 1260	1025	0,0286
95,2	18,0	1,8373	1,8373	17,92 18,30	945 957	948	0,0283
*96,4	16,5	1,8400	1,8384	25,96 17,80	1160 839	844	0,0283
*96,7	18,9	1,8381	1,8391	28,24 46,47	1092 1618	783	0,0283
*97,2				18,11 26,00	786 961		
99,4	18,4	1,8349	1,8354	18,09 27,15	753 950	751	0,0289
99,6?				12,26 29,95	64 122	80	0,0426
*101,1				47,04 65,78	205 326		
				83,86 17,48	483 117	119	
				9,51 17,47	114 150	152	0,0353
				20,96	167		

Rauchende Salpetersäure.

HNO ₃ (86)		(1,48)	9,63 18,23	1703 1894	1889	0,0117
--------------------------	--	--------	---------------	--------------	------	--------

Salzsäure.

HCl			bei 15°				
4,74	14,1	1,0231	1,0229	17,74 26,58	3528 4027	3543	0,0159
9,81	14,6	1,0482	1,0481	17,69 26,93	5811 6661	5840	0,0157
19,50	13,9	1,0980	1,0975	17,86 26,85	7137 8133	7152	0,0155
29,48	14,9	1,1497	1,1497	17,95 26,29	6257 7055	6261	0,0153
29,54	14,2	1,1505	1,1500	17,57	6215	6256	
39,03	12,0	1,1988	1,1964	17,98	4960	4961	

16 *

Proc.	Temp.	Sp. Gew.	Sp. Gew.	t	$k_t \cdot 10^3$	$k_{18} \cdot 10^3$	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
-------	-------	----------	----------	-----	------------------	---------------------	---------------------------

Bromwasserstoff.

HBr			bei 15°				
5,25	14,0	1,0341	1,0339	16,85	1839	1872	0,0153
				25,98	2101		
10,52	14,5	1,0708	1,0706	16,98	3419	3473	0,0153
				27,12	3957		
15,66	16,2	1,1089	1,1094	17,40	4732	4775	0,0151
				26,75	5403		

Jodwasserstoff.

HJ			bei 15°				
5,09	14,0	1,0379	1,0377	17,45	1261	1272	0,0158
				26,81	1448		

Phosphorsäure.

H ₃ PO ₄			bei 15°				
* 4,92	15,1	1,0265	1,0265	18,01	288	288	0,0099
				27,89	316		
* 10,25	13,1	1,0567	1,0562	18,01	544	544	0,0104
				27,18	596		
* 20,05	16,2	1,1150	1,1154	17,73	1058	1061	0,0114
				27,61	1178		
* 30,52	13,0	1,1852	1,1844	17,18	1558	1574	0,0131
				37,20	1763		
* 36,90	13,2	1,2307	1,2299	17,74	1797	1804	0,0144
				27,27	2045		
* 49,80	12,8	1,3324	1,3311	17,92	1942	1945	0,0173
				27,09	2251		
* 67,80	15,7	1,4936	1,4942	17,35	1413	1436	0,0242
				26,64	1736		
* 78,93	12,5	1,6098	1,6077	17,16	937	962	0,0302
	22,5	1,6013		27,04	1225		
* 87,07	14,4	1,7015	1,7009	17,77	655	660	0,0374
				27,31	890		
				37,20	1162		

Oxalsäure.

H ₂ C ₂ O ₄			bei 18°				
3,57	16,8	1,0162	1,0159	17,57	480	483	0,0143
				27,30	546		
				39,06	615		
3,59	19,5	1,0159	1,0163	17,51	482	485	0,0142
				27,61	550		
7,14	19,2	1,0330	1,0333	17,85	737	739	0,0144
				27,82	842		
				40,04	951		

Proc.

C₄H₈O₈

4,95

9,87

19,85

29,82

39,72

49,53

C₂H₄O₄

0,30

1,05

5,00

10,04

20,00

29,93

39,97

47,80

61,4

76,4

99,7

Ein
den P
gegebe
Essigsä
noch d
also fr

Proc.	Temp.	Sp. Gew.	Sp. Gew.	t	k _t · 10 ³	k ₁₈ · 10 ³	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
-------	-------	----------	----------	---	----------------------------------	-----------------------------------	---------------------------

Weinsäure.

C ₄ H ₆ O ₆			bei 18°				
4,95	15,0	1,0221	1,0214	17,34	55,3	56,0	0,0186
				27,55	65,9		
9,87	18,5	1,0447	1,0448	17,39	75,0	75,9	0,0191
				28,26	90,8		
19,85	19,2	1,0940	1,0943	17,90	93,1	93,3	0,0187
				27,59	110,0		
29,82	18,0	1,1475	1,1475	16,68	88,1	90,5	0,0200
				27,12	107,0		
39,72	19	1,2039	1,2045	17,81	73,9	74,2	0,0222
				26,56	88,4		
49,53	20,7	1,2624	1,2642	17,46	49,9	51,1	0,0263
				27,46	63,8		

Essigsäure.

C ₂ H ₄ O ₂							
0,30			bei 18°	16,53	2,90	2,97	
1,05				16,45	5,47	5,60	
5,00	17,3	1,0059	1,0058	17,85	11,45	11,48	0,0163
				25,63	12,91		
10,04	17,6	1,0134	1,0133	18,00	14,31	14,31	0,0169
				25,84	16,21		
20,00	17,0	1,0261	1,0257	17,83	14,99	15,04	0,0179
				25,99	17,18		
29,93	17,7	1,0393	1,0392	17,91	13,12	13,14	0,0186
				25,92	15,08		
39,97	17,8	1,0497	1,0496	18,17	10,17	10,14	0,0196
				25,55	11,64		
47,80	19	1,0574	1,0581	18,22	7,63	7,60	0,0192
				26,00	8,77		
61,4	18,8	1,0654	1,0660	17,27	3,89	3,95	0,0208
				28,79	4,84		
76,4	17,9	1,0694	1,0693	17,11	1,15	1,17	0,0210
				25,69	1,36		
99,7	19,0	1,0479	1,0490	18,5	0,0004	0,0004	

Eine graphische Darstellung der Leitungsvermögen zu den Procentgehalten als Abscissen wird Fig. 1, Taf. V gegeben, die Ordinaten für Weinsäure mit 10 und für Essigsäure mit 100 multiplicirt. Zur Vergleichung sind noch die Curven für NH₄Cl, und für ZnSO₄ (nach Beetz), also für das bestleitende und ein schlecht leitendes Salz

eingetragen. Die Temperaturcoefficienten sind in Fig. 2 dargestellt, wobei aber der Uebersichtlichkeit wegen die Curve für Essigsäure um 0,01 tiefer gezeichnet worden ist.

4. Ganz concentrirte sowie rauchende Schwefelsäure.

Aus den letzten Zahlen für H_2SO_4 Tab. I geht hervor, daß die übersättigte, von SO_3 rauchende Schwefelsäure besser leitet, als die durch Krystallisation erhaltene Säure, welche der Verbindung H_2SO_4 nahe kommt. Da aber die Nordhäuser Säure Verunreinigungen zu enthalten pflegt, so mußte ich mich noch überzeugen, ob nicht von diesen die bessere Leitung stamme. Die folgenden Versuche verneinen diese Deutung mit vollkommener Sicherheit.

Ich bestimmte (im Gefäß No. II, S. 235) den Widerstand der geschmolzenen Krystalle von einer schwachen Nordhäuser Säure, einer Flüssigkeit, welche noch schwach rauchte. Ich erhielt 3097 Siem. Als hiermit etwa $\frac{1}{10}$ Gewicht käuflicher englischer Schwefelsäure (96,4 Proc) gemischt wurde, welche selbst den Widerstand von nur 314 Siem. hatte, fand sich der Widerstand des Gemisches gleich 3743, also *vermehrte*. Ein abermaliger Zusatz von $\frac{1}{10}$ der käuflichen Säure *verminderte* den Widerstand auf 1408. Zwischen der ersten rauchenden und der letzten nicht mehr rauchenden Säure lag also ein *Maximum des Widerstandes*.

Dasselbe Resultat lieferten die folgenden Versuche, welche auch eine ungefähre quantitative Verfolgung erlauben. Man löste in 276^{gr} der durch Krystallisation erhaltenen H_2SO_4 (S. 239) 13^{gr} SO_3 . Zu der jetzt ziemlich stark rauchenden Säure wurden dann kleine gewogene Wassermengen zugesetzt, im Ganzen 8,5^{gr} in fünf Dosen. Von jeder der genannten Flüssigkeiten wurde der Widerstand (im Gefäß No. II) bestimmt. Die hieraus erhaltenen Leitungsvermögen sind mit den Säuregehalten, welche aus den Mischungsverhältnissen berechnet wurden, unten zusammengestellt. Doch können diese Gehalte nur als Schätzungen gelten, die wahrscheinlich nach dem Ende

zu et
giefse
word
zahle
hydri
tiplic

krys
fach
Was
zu f

Rau
der
daß
zu

vern
ode
Na
der
den
nau
win
vor
sät
dis
nic

1)
2)

zu etwas zu groß sind, indem bei dem 12maligen Umgießen ohne Zweifel etwas Wasser aus der Luft angesaugt worden ist. Die über hundert hinausgehenden Procentzahlen geben das in 100 Gewichtstheilen enthaltene Anhydrit, sobald man den Ueberschuß über 100 mit $\frac{40}{9}$ multiplicirt.

Proc. H_2SO_4		$k_{18} 10^8$
99,37		79
100,41	raucht stark	195
100,05	" mäßig	153
99,69	" wenig	82
99,57	" nicht	116
98,91		453
98,31		618
97,61		747.

Es ist also zuerst, durch Zusatz von Anhydrit zu der krystallisirten Säure, das Leitungsvermögen auf das 2½-fache gewachsen, um alsdann durch Zusatz der geringen Wassermengen zunächst bis nahe zu dem früheren Werth zu fallen und dann wieder rasch zu steigen.

Hält man diese Zahlen mit den Notizen über das Rauchen der Säure zusammen, welche bei dem Umgießen der Säure gemacht wurden, so steht wohl außer Zweifel, daß *nahe bei dem Punkte, an welchem die Schwefelsäure zu rauchen beginnt oder aufhört, ein Minimum des Leitungsvermögens stattfindet*, d. h. daß durch Zusatz von Wasser oder SO_2 in jedem Falle die Leitung verbessert wird. Nach obigen Zahlen wäre dieser Punkt etwas unterhalb der gesättigten Verbindung H_2SO_4 gelegen. Ich würde den obigen Procentzahlen an sich nicht eine so große Genauigkeit zuschreiben, um zu behaupten, daß sich letzteres wirklich so verhält; da indessen von Marignac¹⁾ und von Pfaundler²⁾ nachgewiesen worden ist, daß die gesättigte H_2SO_4 schon in mäßiger Temperatur merklich dissociirt ist, so liegt eine Unwahrscheinlichkeit durchaus nicht vor.

1) Marignac, *Ann. de chim.* (3) XXXIX, 184. 1853.

2) Pfaundler, *Zeitschr. für Chemie*, 13. Jahrg. 1870, S. 66.

Ich habe diese letzteren Versuche in die graphische Darstellung Fig. 1, Taf. V als bloße Punkte eingetragen, wodurch wenigstens ein angenähertes Bild dieser merkwürdigen Verhältnisse geboten wird.

5. Beobachtungen über die Aenderung des Leitungsvermögens der Schwefelsäure mit der Temperatur unter Zuziehung von Grottrian's Beobachtungen.

Meine eigenen Bestimmungen über die Temperaturcoefficienten des Leitungsvermögens der Schwefelsäure betreffen unter 50 Proc. nur wenige Lösungen, nämlich von etwa 5, 15 und 35 Proc. Ich durfte mich hierauf beschränken, weil für die Schwefelsäure ausführliche Beobachtungen von Grottrian¹⁾ vorliegen, deren Resultate durch die genannten Bestimmungen vollkommen bestätigt werden.

Grottrian hat für seine Lösungen Formeln aufgestellt (l. c. 394), aus denen ich, entsprechend meiner Anordnung der Versuche die mittlere Temperaturänderung für 1° zwischen 18 und 26°, gemessen in Theilen des Leitungsvermögens bei 18° berechnet habe. Ich habe dabei die Coefficienten genommen, welche Grottrian unter „gefunden“ anführt (denn die Interpolationsformel, wonach er die Coefficienten nach dem Gehalt der Säure „berechnet“ hat, läßt sich nach §. 9 nicht aufrecht halten). Es folgen hier, um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen, seine Resultate, zusammengestellt mit den von mir für nahe liegende Flüssigkeiten erhaltenen.

Proc.	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$	Proc.	$\frac{\Delta k}{k_{18}}$
7,73	0,0123	5,02	0,0121
15,02	0,0129	15,33	0,0138
20,43	0,0143		
29,16	0,0153	34,87	0,0174
41,47	0,0180		
46,17	0,0188		
50,06	0,0194		
54,71	0,0201	59,95	0,0213
95,33	0,0274	95,2	0,0283

1) Grottrian, Ann. CLI, 378.

Die gute Uebereinstimmung tritt auch in der graphischen Darstellung Fig. 2, Taf. V hervor, in welcher Grotrian's Beobachtungen mit einem umrahmten + verzeichnet sind. Ich habe aus dieser Darstellung die Zahlen in Tab. III ergänzt.

Einige Temperatur-Coëfficienten zweiter Ordnung.

Für einige Lösungen (Tab. I) habe ich bei mehr als zwei Temperaturen beobachtet, woraus dann das Leitungsvermögen sich darstellen läßt

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Es fand sich so

Tabelle II.

	k_0	α	β
H ₂ SO ₄ 66,16 Proc. $k \cdot 10^8 =$	1560	$(1 + 0,0332 \cdot t + 0,000122 \cdot t^2)$	
— 84,5 "	437	$(1 + 0,0497 \cdot t + 0,000641 \cdot t^2)$	
— 96,4 "	489	$(1 + 0,0344 \cdot t + 0,000330 \cdot t^2)$	
— 99,4 "	39,0	$(1 + 0,0376 \cdot t + 0,001120 \cdot t^2)$	
— 101,1 "	80,7	$(1 + 0,0374 \cdot t + 0,000663 \cdot t^2)$	
H ₃ PO ₄ 87,1 "	276	$(1 + 0,0680 \cdot t + 0,000528 \cdot t^2)$	
H ₂ C ₂ O ₄ 3,57 "	341	$(1 + 0,0256 \cdot t - 0,000136 \cdot t^2)$	
7,14 "	520	$(1 + 0,0260 \cdot t - 0,000140 \cdot t^2)$	

Grotrian hat für seine Schwefelsäuren überall auch β bestimmt. Eine Vergleichung seiner und der obigen Resultate zeigt, daß β zuerst, wie schon Grotrian hervorhob, von *kleinen negativen* Werthen allmählich ansteigt, und bei 40 Proc. etwa die Null passirt; daß es dann aber rascher wächst, noch einmal zurückspringt, nahe bei 100 Proc. wieder einen eminent großen Werth erreicht, worauf er für die rauchende Säure wieder kleiner wird.

Der Werth für die nahe 100procentige Lösung ist freilich weniger sicher, indem hier nach dem Abkühlen sich eine Erhöhung des Leitungsvermögens zeigte. Obwohl das Glasgefäß mit Kautschuck verbunden war, so war offenbar etwas Wasserdampf aus dem Bade zur Säure gerathen, der trotz seiner geringen Menge hier schon einen merklichen Einfluß äußert. Ich glaube aber, daß

diese Aenderung der Säure erst bei dem stärkeren Verdampfen des Wassers in hoher Temperatur eingetreten ist, die ich deswegen nicht zur Bestimmung der Coëfficienten benutzt habe.

Für eine vollständige Darstellung von β müßte noch eine Anzahl von Werthen zwischen 70 und 100 Proc. beobachtet werden; bis zu 60 Proc. giebt die von Grotrian aufgestellte Tabelle (S. 390) oder Formel (S. 394) eine genügende Genauigkeit.

Dafs die quadratische Formel $k = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ das Leitungsvermögen gut darstellt, zeigt folgende Tafel, wo die Differenzen Δ zu den nach der Formel mit obigen Constanten berechneten Werthen zugefügt die betr. Beobachtungen in Tab. II geben.

Tabelle IIa.

66,16 Proc.			84,49 Proc.			99,4 Proc.		
t	k ber.	Δ	t	k ber.	Δ	t	k ber.	Δ
17,36	2517	\pm	10,04	683	+ 4	12,26	64	\pm
26,92	3093	+ 6	10,73	702	+ 3	29,95	122	\pm
36,96	3736	\pm	18,00	918	- 4	47,04	205	\pm
38,90	3865	- 8	20,07	985	+ 3	65,8	325	+ 1
44,78	4263	+ 4	21,58	1036	- 5	83,9	470	+ 13
			26,12	1195	- 8			
			30,80	1371	+ 3			
			35,09	1543	- 5			
			41,91	1838	+ 7			

Indem ich später noch über die Temperaturcoëfficienten reden werde, mache ich hier noch darauf aufmerksam, dafs auch die Oxalsäure ein negatives β hat, gerade wie die Schwefelsäure und Salpetersäure (CLIV, 224) in verdünnter Lösung.

6. Vergleichung mit früheren Beobachtungen.

Meines Wissens sind von unseren Säuren bis jetzt nur Salzsäure und Schwefelsäure untersucht worden.

Auf die hier gebrauchte Einheit beziehen sich die Bestimmungen von Paalzow¹⁾ an einigen Schwefelsäuren und die ausführlicheren Beobachtungen von Nippoldt²⁾ und mir. Grottrian hat seine zunächst nur relativen Bestimmungen über Schwefelsäure und Salzsäure durch Vergleichung mit unseren Zahlen auf das Quecksilber zurückgeführt. Ich stelle die genannten Beobachtungen mit den Ergebnissen dieses Aufsatzes zusammen, indem ich zuvor folgendes bemerke.

Die Beobachtungen von Nippoldt und mir wurden als erste Anwendung der Wechselströme auf Widerstandsmessungen an Elektrolyten angestellt, und zwar so, daß man in den Kreis des Inductors und Bifilar-Dynamometers zuerst die Flüssigkeit einschaltete und dann den Rheostaten-Widerstand ermittelte, welcher denselben Ausschlag gab. Dieses Verfahren litt an der Anforderung eines constanten Ganges des Inductors, welcher, durch eine Sirene getrieben, nach dem Tone der letzteren aus freier Hand geregelt werden mußte. Die unvermeidlichen Schwankungen der Umdrehungszahl gehen quadratisch in den Ausschlag ein. Ferner konnte man die Temperatur der Flüssigkeit wegen der Gestalt der Gefäße damals nicht in einem Bade constant erhalten, sondern arbeitete mit der zufälligen Zimmertemperatur. Man mußte durch Mittelnehmen aus vielen Beobachtungen eine angemessene Genauigkeit zu erreichen suchen.

Nun war aber, wie bereits Ann. CLIV, 7 bemerkt wurde, eine andere Bedingung nicht in dem Maaße erfüllt, wie wir damals annahmen. Wir glaubten uns durch den Versuch überzeugt zu haben, daß durch die Anwendung der Elektroden von 2900 ^{mm} Fläche die Einwirkung der Polarisation der rasch wechselnden Ströme merklich verschwinde. Nach meiner späteren Untersuchung über diesen Gegenstand war dieß aber noch nicht der Fall (d. Ann.

1) Paalzow, Pogg. Ann. CXXXVI, 492.

2) K. und Nippoldt, Pogg. Ann. CXXXVIII, 379.

CXLVIII, 143), indem nämlich durch die Induction des Stromes auf sich selbst im Zusammenwirken mit der Polarisation eine Verwicklung und vorzüglich bei größeren Umdrehungszahlen eine Fehlerquelle eintritt, auf welche wir damals (ich denke entschuldbarer Weise) nicht verfallen waren.

Ich versuche hinterdrein diesen Einfluß folgendermaassen in Rechnung zu setzen. Gemäß der Entwicklung S. 150, Bd. CXLVIII wird der Ausschlag des Dynamometers unter den hier geltenden Umständen gegeben durch

$$\frac{A \cdot n^2}{(W+x)^2 + \left(\frac{p}{2\pi n} - q \cdot 2\pi n\right)^2}.$$

Hier bedeutet A eine dem Inductor und dem Dynamometer entsprechende Constante, n die Umdrehungszahl des inducirenden Magnets in 1^{sec}, $W+x$ den Widerstand der Leitung, wobei x den gesuchten Widerstand der Flüssigkeitssäule darstellen soll. p ist die Constante der elektrochemischen Polarisation, q die Constante der Induction des wechselnden Stromes auf sich selbst.

Bedeutet zweitens w den Rheostatenwiderstand, welcher, anstatt x eingeschaltet, bei gleichem n denselben Ausschlag ergiebt, so ist, da jetzt $p=0$, die Gleichung, durch welche x mit w zusammenhängt,

$$(W+x)^2 + \left(\frac{p}{2\pi n} - q \cdot 2\pi n\right)^2 = (W+w)^2 + q^2 \cdot 4\pi^2 n^2,$$

woraus man leicht erhält

$$x - w = \frac{2}{2W+x+w} \left(pq - \frac{p^2}{8\pi^2 n^2} \right).$$

Nun sind x und w wenig verschieden, so daß man $2W+x+w = 2(W+w)$ setzen darf. W betrug etwa 170 Siem., n war gleich 76. Ferner wurde $q = 0,503$ bestimmt (l. c. 151).

p hatte für Elektroden von 108[□]mm den Werth 74800 und wäre danach für die hier in Betracht kommenden Elektroden von 2900[□]mm gleich $74800 \cdot \frac{108}{2900} = 2790$. In dieser Schätzung der Polarisationsconstante p liegt freilich

eine Unsicherheit, weil die vorausgesetzte reciproke Proportionalität mit der Elektrodenfläche nur angenähert erwiesen worden ist, und auch durch eine Ungleichheit der Platinplatten geändert werden konnte. Ferner bezog sich die Bestimmung von p nur auf 30 procentige Schwefelsäure und es könnten andere Concentrationen sehr wohl einen etwas anderen Werth ergeben.

Unter Berücksichtigung der übrigen Reductionen (CXXVIII, 385) wird man leicht constatiren können, daß nach dem Vorigen zu einem von Nippoldt und mir gegebenen specifischen Widerstand r zu addiren ist $\frac{18700000}{19800 + r}$. Dieß ist in der unten angegebenen Vergleichung geschehen.

Grottrian's Zahlen sind zunächst nur relative und wurden von ihm nur durch Vergleichung mit Nippoldt's und meinen Zahlen auf Quecksilber zurückgeführt. Da nun das von Grottrian zur Widerstandsbestimmung gebrauchte Gefäß das von uns später mit No. I bezeichnete ist, so wende ich auf seine Beobachtungen unseren Reductionsfactor dieses Gefäßes an. Derselbe beträgt 0,0001027, während Grottrian die Zahl 0,0001085 gebraucht hat.

Ich habe aus Grottrian's Gleichungen für die von ihm beobachteten Säuren das Leitungsvermögen für 18° berechnet und dann alle Zahlen mit $\frac{0,0001027}{0,0001085} = 0,947$ multiplicirt. Gerade so wurden Grottrian's Beobachtungen über die Salzsäure behandelt.

Man findet neben den von den genannten Beobachtern gefundenen oder in der angezeigten Weise berechneten Zahlen die Differenzen Δ , welche zu ihnen hinzugefügt werden müssen, um die Leitungsvermögen zu erhalten, die aus meiner jetzigen Beobachtung folgen. Die letzteren sind aus einer graphischen Darstellung von k_{18} abgeleitet und, wo es nothwendig war, mit den, gleichfalls graphisch gefundenen Coëfficienten auf die Temperatur der früheren Beobachtung umgerechnet worden.

Das Leitungsvermögen des Quecksilbers ist in der angenommenen Einheit = 10^7 .

Schwefelsäure.						Salzsäure.					
Paalzow			K. u. Nippoldt 22°			Grottrian 18°			Grottrian 18°		
Proc.	$k \cdot 10^7$	Δ	Sp. G.	$k \cdot 10^7$	Δ	Proc.	$k \cdot 10^7$	Δ	Sp. G.	$k \cdot 10^7$	Δ
1,08	54	22° - 6	1,0504	287	+15	7,73	280	+11	1,0191	292	+17
28,0	706	19 - 8	1,0989	515	+ 3	15,02	497	+11	1,0328	449	+11
29,5	751	22 -16	1,1431	644	+ 5	20,43	613	+ 5	1,0777	701	+ 5
			1,2045	730	+ 1	29,16	686	+ 4	1,1026	720	- 9
HCl			1,2631	730	- 5	41,47	627	- 8	1,1308	689	-23
11,9	734	23° -34	1,3163	674	- 6	46,17	572	-13	1,1415	666	-21
			1,3597	614	-10	50,06	511	- 7			
			1,3994	549	- 7	54,71	436	- 2			
			1,4482	470	- 5	95,33	96	- 2			
			1,5026	385	- 8						

Die Uebereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen ist besser als ich nach der Unsicherheit in der Bestimmung von p erwarten konnte. Nur die erste Lösung giebt eine grössere Differenz, was mit den größeren Abweichungen in der früheren Beobachtung dieser Lösung (CXXVIII, 282) zusammenhängen dürfte, die etwa den gleichen Betrag wie oben erreichen. Auch der damals zu klein gefundene Temperaturcoefficient deutet auf einen Fehler hin.

Ebenso stimmen die Zahlen Grottrian's genügend mit den neueren überein.

Paalzow's Zahlen sind zunächst etwas grösser als die meinigen, was davon herrühren wird, daß erstere sich auf Quecksilber von gewöhnlicher Temperatur, die meinigen aber auf Quecksilber von 0° beziehen. Paalzow hat offenbar seine Röhren direct mit Quecksilber gefüllt und sagt nicht, daß er 0° als Normaltemperatur angesehen habe. Hiernach müßten seine k um etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. verkleinert werden. Jedenfalls entsprechen die für die Schwefelsäuren in der Nähe des Maximums gefundenen Leitungsvermögen vollkommen befriedigend den meinigen. Etwas beträcht-

licher ist die Abweichung in der Salzsäure, aber doch auch nicht größer als 2 bis 3° Temperaturänderung entsprechend. Verhältnißmäßig am wenigsten stimmt die verdünnteste Schwefelsäure. Ich werde so geringhaltige Lösungen in einem späteren Aufsatze besonders behandeln.

Mit Ausnahme von dieser Lösung scheinen hier keine Abweichungen vorzuliegen, welche eines anderen Erklärungsgrundes bedürften als der größeren Schwierigkeiten und Fehlerquellen bei den früheren Widerstandsbestimmungen.

Ich will endlich hinzufügen, daß Wiedemann's Beobachtungen an Schwefelsäure, wenn man seine Widerstände 1000 M in die Zahl 5,3 dividirt, den meinigen so nahe kommen¹⁾, wie die von Wiedemann selbst hervorgehobenen Schwierigkeiten der Messung es erwarten lassen; mit Ausnahme der Zahl für die concentrirte H_2SO_4 , welche nach Wiedemann $k = 0,0000107$ hätte, während ich 0,0000008 gefunden habe. Auch Paalzow giebt 0,0000103 an. Meine Zahl ist also etwa 13 mal kleiner. Nun kann ein Irrthum meinerseits nicht vorliegen, weil ich wiederholt auf ein so kleines Leitungsvermögen der H_2SO_4 gekommen bin. Daß die Wechselströme hier ein abweichendes Resultat ergeben sollten, während dies bei anderen Flüssigkeiten nicht der Fall ist, scheint kaum denkbar; auch hätten solche Abweichungen von den Ohm'schen Gesetzen bei der Anwendung verschiedener Inductoren und Zweigwiderstände hervortreten müssen. Da nun aber einerseits sehr geringe Mengen von Wasser das Leitungsvermögen der H_2SO_4 ungeheuer vermehren (§. 4), und da andererseits

1) Pogg. Ann. XCIX, 227. Diesen Factor, welcher also das Leitungsvermögen von Wiedemann's Platin darstellt, kann man auch benutzen, um Wiedemann's Bestimmungen an den übrigen Körpern auf Quecksilber zurückzuführen, natürlich mit der Unsicherheit, welche aus der Unbekanntheit mit der Temperatur der Schwefelsäure entspringt. (Wie man leicht sieht, ist das Komma in je zwei Lösungen der Schwefelsäure und des salpetersauren Ammoniak verdrückt.) Ebenso finde ich, daß für die von Becquerel angegebenen Leitungsvermögen der Multiplicator 58 diesen Dienst leistet (Wiedemann, Galvanismus (2) I., 319).

diese Säure so begierig Wasser an sich zieht, so wird der Unterschied wohl auf einen kleinen Wassergehalt der von Paalzow und von Wiedemann untersuchten Säuren hinauslaufen. Beide Verfasser geben auch nicht an, daß sie die concentrirte Säure durch Umkrystallisiren oder dgl. erhalten haben. Die käufliche Säure aber enthält nach meinen Erfahrungen stets einige Procent Wasser.

7. Umrechnung der Beobachtungen auf runde Procentgehalte.

Die Aufstellung der folgenden Tabelle, in welcher die Resultate der verschiedenen Flüssigkeiten auf dieselben gleichweit abstehenden Gehalte bezogen und deswegen ohne Weiteres vergleichbar sind, geschah gerade so wie früher¹⁾ bei den Chloriden der Alkalien u. s. w. Die Zahlen bewahren im Allgemeinen vollständig die Zuverlässigkeit der direct erhaltenen benachbarten Beobachtung. Eine Interpolation aus weiter entfernten Beobachtungen, welche bei einer stark gekrümmten Curve (wie für HCl) wohl 1 Proc. Unsicherheit des Leitungsvermögens enthalten mag, ist durch Einklammern der bezüglichen Procentgehalte angezeigt.

Im Allgemeinen schreiten die Gehalte von 5 zu 5 Proc. fort. Für den Anfang der Schwefelsäure und der Essigsäure sind einige andere Werthe zugefügt, und ferner ist für die Schwefelsäure von 75 Proc. an, wegen der auftretenden Minima und Maxima ein engeres Intervall gewählt worden. Die dichter liegenden Beobachtungen erlauben hier eine ziemlich zuverlässige graphische Darstellung, aus welcher die Zahlen entnommen worden sind. Für die Oxalsäure liegen die Beobachtungen nahe bei 3,5 und 7 Proc. wasserfreier oder 4,9 bez. 9,8 Proc. krystallisirter Säure. Darüber hinaus ist die Oxalsäure in gewöhnlicher Temperatur nicht löslich.

Für Herstellung der Temperaturcoëfficienten sind bei

1) Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. CLIV, 225.

der Sc
Grotr
Die
bei de
bei de

1)
Po

der Schwefelsäure bis zu 55 Proc. die Beobachtungen von Grotrian¹⁾ mit benutzt worden (vgl. §. 6).

Die specifischen Gewichte (Wasser 4° gleich 1) gelten bei der Phosphorsäure und den Wasserstoffsäuren für 15°, bei den übrigen für 18°.

Tabelle III.

Lösung	Spec. Gewicht	10 ⁶ k ₁₈	$\frac{dk}{k_{18}}$
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure.		
Proc.			
1		429	0,0112
2,5	1,0161	1020	0,0115
5	1,0331	1952	0,0121
10	1,0673	3665	0,0128
15	1,1036	5084	0,0136
20	1,1414	6108	0,0145
25	1,1807	6710	0,0154
30	1,2207	6912	162
35	1,2625	6776	170
40	1,3056	6361	178
(45)	1,3508	5766	186
50	1,3984	5055	193
(55)	1,4487	4280	201
60	1,5019	3487	213
65	1,5577	2722	230
70	1,6146	2016	256
75	1,6734	1421	291
78		1158	323
80	1,7320	1032	349
81		985	359
82		947	365
83		924	369
84		915	369
85	1,7827	916	365
86		926	357
87		944	349
88		965	339
89		986	330
90	1,8167	1005	320
91		1022	308
92		1030	295
93		1024	285
94		1001	280
95	1,8368	958	279
96		885	0,0280
97	1,8390	750	0,0286
99,4	1,8354	80	0,0400

1) Grotrian, Ann. CLI, 394.

Poggendorff's Annal. Bd. CLIX.

Lösung	Spec. Gewicht	$10^4 k_{1,2}$	$\frac{\Delta k}{k_{1,2}}$
HCl			
Proc.			
Salzsäure.			
5	1,0242	3693	0,0159
10	1,0490	5902	157
(15)	1,0744	6980	156
20	1,1001	7132	155
(25)	1,1262	6767	154
30	1,1524	6200	153
(35)	1,1775	5535	0,0152
40	1,2007	4826	
HBr			
Bromwasserstoff.			
5	1,0322	1789	0,0153
10	1,0669	3327	0,0153
15	1,1042	4630	0,0151
HJ			
Jodwasserstoff.			
5	1,0370	1249	0,0158
H₃PO₄			
Phosphorsäure.			
5	1,0270	292	0,0100
10	1,0548	531	0,0104
(15)	1,0841	797	109
20	1,1151	1059	114
(25)	1,1472	1315	121
30	1,1808	1551	130
35	1,2160	1742	140
(40)	1,2530	1884	150
(45)	1,2921	1956	161
50	1,3328	1943	174
(55)	1,3757	1852	189
(60)	1,4208	1717	207
(65)	1,4674	1545	229
70	1,5155	1345	252
(75)	1,5660	1132	279
80	1,6192	917	309
85	1,6763	730	350
87	1,7001	663	0,0372
H₂C₂O₄			
Oxalsäure.			
3,5	1,0156	476	0,0142
7,0	1,0326	734	0,0144

8. I

N
samm
Mater
zu ve
auf di
beziel
für W

Lösung	Spec. Gewicht	$10^3 k_{1s}$	$\frac{\Delta k}{k_{1s}}$
C₂H₄O₆			
Weinsäure.			
Proc.			
5	1,0216	56,2	0,0186
10	1,0454	76,3	191
(15)	1,0695	87,9	190
20	1,0950	93,4	187
(25)	1,1211	93,9	192
30	1,1484	90,3	200
(35)	1,1763	83,2	210
40	1,2064	73,7	223
(45)	1,2360	62,2	242
50	1,2672	49,9	0,0265
C₂H₄O₂			
Essigsäure.			
0,3		2,98	
1		5,48	
5	1,0058	11,47	0,0163
10	1,0133	14,30	169
(15)	1,0195	15,18	174
20	1,0257	15,04	179
(25)	1,0325	14,24	182
30	1,0393	13,12	186
(35)	1,0445	11,72	191
40	1,0496	10,13	196
(45)	1,0550	8,49	194
50	1,0600	6,93	194
(55)	1,0630	5,52	200
60	1,0655	4,28	206
(65)	1,0678	3,17	209
(70)	1,0685	2,20	210
75	1,0693	1,37	210
(80)	1,0690	0,76	0,0210
99,7	1,0485	0,0004	

8. Die Abhängigkeit des Leitungsvermögens von dem Säure-Gehalt der Lösungen.

Nachdem im Vorigen die gefundenen Thatsachen zusammengestellt worden sind, gehe ich dazu über, aus diesem Materiale hervorzuheben, was eine besondere Erwähnung zu verdienen scheint. Indem ich mich dabei großentheils auf die graphische Darstellung der Resultate (Fig. 1, Taf V) beziehe, erinnere ich daran, daß daselbst die Ordinaten für Weinsäure durch 10, diejenigen für Essigsäure durch

100 zu dividiren sind, um mit den übrigen vergleichbar zu werden. Die Angaben über die Salpetersäure werden der mit Grotthian ausgeführten Arbeit entnommen.

Maxima des Leitungsvermögens.

Alle Säuren, welche bis zu starken Lösungen untersucht worden sind, zeigen für ein bestimmtes Mischungsverhältniß mit Wasser ein Maximum des Leitungsvermögens. Aus den Curven lassen sich diese Maxima mit ziemlicher Genauigkeit entnehmen; das Mischungsverhältniß, welchem sie bei 18° entsprechen, ist für Schwefelsäure und Salpetersäure ebenfalls ziemlich sicher anzugeben, bei den übrigen Körpern dagegen, deren Beobachtungen in weiteren Zwischenräumen angestellt wurden, mag eine Unsicherheit von 1 Proc. vorhanden seyn. Die Oxalsäure löst sich in mittlerer Temperatur nur bis zu 7 Proc.; man hat das Maximum also nur als ein Ergebniß der Rechnung, aus den Beobachtungen bei 3,5 und 7 Proc. durch eine quadratische Gleichung abgeleitet, anzusehen.

Der Güte der Leitung nach geordnet erhält man

	$10^8 \cdot k_{\max}$ bei 18°	Gehalt bei	spec. Gew.
Salpetersäure	7330	29,7 Proc. HNO_3	1,185
Salzsäure	7174	18,3 „ HCl	1,092
Schwefelsäure	6914	30,4 „ H_2SO_4	1,224
Phosphorsäure	1962	46,8 „ H_3PO_4	1,307
(Oxalsäure)	785	9,4 „ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1,045
Weinsäure	94,2	22,4 „ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	1,107
Essigsäure	15,2	16,6 „ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1,022.

Während die besten Leitungsvermögen bei Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure, wie schon bekannt, nicht sehr verschieden sind (bei 18° etwa $\frac{1}{14000}$ des Quecksilbers), bekommen wir für die Phosphorsäure nur etwa den 4^{ten}, bei der Essigsäure schließlicly nur den 480^{ten} Theil dieser Zahl.

Die übrigen Substanzen, soweit Beobachtungen über ihr Leitungsvermögen vorliegen, und mit Einschluß einer

Anzahl
Salz-
obige
angen
B
Chlor
Chlor
kohle
die P
tium,
schlie
(Max
ferchl
Kali
schwe
Max.
doppe
(schw
Essig
D
zum
Körp
wenig
Der
Gehal
für s
aufzu
S
ersich
Flüssi
wenn
Kalih
etwa
peter
einige
welch
Körp

Anzahl noch nicht veröffentlichter Untersuchungen an Salzlösungen ordnen sich etwa folgendermaassen in die obige Reihe ein, jedesmal die bei 18° bestleitende Lösung angenommen:

Bald nach Schwefelsäure folgt Aetzkali (Max.), dann Chlorammonium, salpetersaures Ammoniak, Bromkalium, Chlorkalium, Aetznatron (Max.), schwefelsaures Ammon, kohlen-saures Kali (Max.) und Chlornatrium. Nun folgt die Phosphorsäure, an welche sich die Chloride von Strontium, Calcium (Max.), Barium und Magnesium (Max.) anschliessen; dann Kalisalpeter (Schmidt), essigsäures Kali (Max.), salpetersaures Kupfer (Becquerel Max.), Kupferchlorid (ders.), schwefelsaures Natron und schwefelsaures Kali (schwerlöslich). Nun die Oxalsäure (schwerlöslich), schwefelsaure Magnesia (Max.), Zinkvitriol (nach Beetz; Max.) und Kupfervitriol (Ewing und Mac Gregor), doppelt chromsaures Kali (dieselben), chlo-saures Kali (schwerlöslich), Kali-Alaun (dgl.), Weinsäure (Max.), Essigsäure (Max.), Aetzammoniak (Max.).

Das bunte Aussehen dieser Reihenfolge wird natürlich zum Theil durch die sehr verschiedene Löslichkeit der Körper bewirkt. Reicht die letztere nur bis zu $\frac{1}{10}$ oder noch weniger, so habe ich oben „schwerlöslich“ hinzugesetzt. Der Zusatz „Max.“ bedeutet, dass von einem gewissen Gehalt an das Leitungsvermögen wieder abnimmt. Nur für solche Körper ist eine Reihenfolge im strengen Sinne aufzustellen.

So viel aber ist für unseren Gegenstand aus Obigem ersichtlich, *dass keineswegs der saure Charakter einer Flüssigkeit immer ihr Leitungsvermögen begünstigt*. Denn wenn auch einige Säuren oben an stehen, so erreichen Kalihydrat und Chlorammonium unter günstigen Umständen etwa drei Viertel des besten Leitungsvermögens der Salpetersäure, und den Schluss der Reihe bilden gleichfalls einige Säuren (mit Ausnahme des wässerigen Ammoniaks, welches aber wohl keine Lösung im Sinne der übrigen Körper ist).

An dem Verlauf der einzelnen Curven ist folgendes bemerkenswerth.

Ganz unerwartet ist vor Allem das *zweite Maximum* mit dem vorausgehenden *Minimum* bei der Schwefelsäure, eine bis jetzt ganz alleinstehende Thatsache. Dafs sie trotz den früheren vielfachen Untersuchungen noch nicht erkannt wurde, liegt nur daran, dafs die Beobachter (Wiedemann, Saweljew und Grotrian) von der stärksten Säure an gleich ein ziemlich grofses Intervall genommen haben.

Das Hauptmaximum $k_{18} \cdot 10^6 = 6914$ liegt, wie schon erwähnt, bei 30,4 Proc. Von hier fällt die Curve fast eben so steil ab wie sie aufgestiegen ist, bis gegen 80 Proc. die Steilheit rasch geringer wird, worauf bei 84,3 Proc. (1,777 spec. Gew.) ein Minimum 913 erreicht wird. Dann folgt ein kleines Ansteigen bis auf 1031 bei 92,1 Proc. (1,828 spec. Gew.) und endlich eine rasch beschleunigte Abnahme bis zum Werth 80 in der Nähe von 100 Proc. *Die bestleitende wässerige Schwefelsäure leitet also mindestens 86 mal besser als die gesättigte H_2SO_4 .*

Dafs bei *Uebersättigung* der Schwefelsäure wieder ein Wachsthum folgt, habe ich schon §. 4 ausführlich gezeigt. Da man ferner weifs, dafs geschmolzene SO_2 nicht leitet¹⁾, so mufs also *mindestens* noch ein Maximum für eine Mischung von SO_2 mit H_2SO_4 folgen.

Ueber die Bedeutung des aus der Curve für das erste Minimum abgeleiteten Säuregehaltes 84,3 Proc. kann kein Zweifel seyn, sobald man sich erinnert, dafs der Gehalt 84,48 Procent dem zweiten Hydrat der Schwefelsäure $H_2O + H_2SO_4$ entspricht, einer bekanntlich leicht krySTALLISIRENDE Verbindung. Der kleine Unterschied von 0,18 Proc. zwischen beiden Zahlen liegt innerhalb der Unsicherheit in der Bestimmung der ersteren.

Wir können hiernach sagen, dafs das *Leitungsvermögen der Schwefelsäure, wenn wir von Wasser bis zu Schwefelsäureanhydrit aufsteigen, merklich mit Null anfängt und*

1) Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 129.

aufhö
nima
bindu
Be
der S
Nähe
durch
gung
genan
Punk
A
stanze
hervo
A
sie w
dem I
bestir
HCl
H₂S
B
ist,
leitet
dem
kehrt
§. 11
V
lich
Phosp
entsp
Fast
einer
deute
G
und
Curv
krüm
Maa
einer

aufhört, dazwischen aber mindestens 3 Maxima und 2 Minima hat, die letzteren genau oder sehr nahe bei den Verbindungen H_2SO_4 und $H_2SO_4 + H_2O$.

Bekanntlich hat man Gründe, noch ein drittes Hydrat der Schwefelsäure $2H_2O + H_2SO_4$ anzunehmen. In der Nähe dieses Punktes (73,18 Proc.) ist aber an der Curve durchaus keine besondere Eigenschaft, etwa eine Einbiegung zu entdecken. Eigens untersucht habe ich freilich die genannte Zusammensetzung nicht, sondern die nächsten Punkte liegen fast 2 Proc. oberhalb oder unterhalb.

Aus der großen Mannigfaltigkeit der den übrigen Substanzen entsprechenden Curven möchte ich noch Folgendes hervorheben.

An der *Salzsäure* ist vor Allem bemerkenswerth, daß sie weitaus die bestleitende Substanz ist, wenn man nach dem Leitungsvermögen von wässerigen Lösungen von einem bestimmten geringen Procentsatz fragt. Bei je 5 Proc. leitet HCl etwa $1\frac{1}{2}$ mal so gut als HNO_3 , doppelt so gut als H_2SO_4 .

Bromwasserstoff verfolgt, so weit er untersucht worden ist, nahe die Curve der Schwefelsäure, *Jodwasserstoff* leitet abermals bedeutend schlechter. Wir haben also in dem Leitungsvermögen der Wasserstoffsäuren die umgekehrte Reihenfolge ihres Moleculargewichtes, die wir in §. 11 noch quantitativ verfolgen wollen.

Während die Curven der meisten Säuren gleich ziemlich stark gekrümmt anfangen, hält sich diejenige der *Phosphorsäure* bis zu etwa 35 Proc. fast geradlinig. Dem entsprechend liegt auch das Maximum hier sehr spät. Fast symmetrisch fällt die Curve dann wieder ab, mit einer Richtung, welche schließlich wieder nahe auf Null deutet.

Gerade entgegengesetzt verhalten sich die *Weinsäure* und besonders die *Essigsäure*. Für letztere scheint die Curve im allerersten Anfang fast senkrecht anzusteigen, krümmt sich aber alsbald sehr stark, so daß sie in dem Maasstabe der Zeichnung bis zum Maximum ungefähr einen Viertelkreis bildet. Dann fällt sie viel langsamer

wieder ab, bekommt bei etwa 42 Proc. einen Wendepunkt und nähert sich nun verzögert dem sehr geringen Leitungsvermögen der wasserfreien Säure (falls nicht etwa zwischen 76 und 100 Proc., in welchen Zwischenraum keine Beobachtung fällt, noch ein Minimum eintritt). Auch die *Oxalsäure* krümmt sich in dem kurzen Verlaufe, innerhalb dessen sie verfolgt werden kann, sehr beträchtlich. Man könnte zu der Vermuthung kommen, daß diese starke Krümmung mit dem Kohlenstoffgehalt der drei letztgenannten Säuren zusammenhängt, doch müßte diese Frage noch an anderen Körpern untersucht werden.

Die Maximal - Essigsäure (1 Gewichtsth. $C_2H_3O_2$ auf 5 Gewichtsth. Wasser) leitet mindestens 38000 mal besser als die concentrirte Essigsäure und mindestens 2000 mal besser als das Wasser.

9. Die Abhängigkeit von der Temperatur.

Man sieht aus Tab. III oder Fig. 2, Taf. V, daß die unorganischen einbasischen Säuren HCl , HBr , HJ und HNO_3 eine Gruppe von merkwürdiger Einfachheit bilden, denn ihre Temperaturcoefficienten sind *nahe gleich* und zweitens *von der Concentration innerhalb der untersuchten Grenzen fast unabhängig*¹⁾; ganz wie die Temperaturcoefficienten der Gase. Die vorhandene geringe Veränderlichkeit besteht, wie schon Grotrian für die Salzsäure bemerkte (CLI, 391), im Anfange übereinstimmend in einer kleinen Abnahme mit steigendem Gehalt.

Es ist hier daran zu erinnern, daß auch für die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden wenigstens in verdünnteren Lösungen nahe dieselben Eigenschaften stattfinden (CLIV, 229), und ich füge einstweilen hinzu, daß den letzten Körpern sich auch das von mir noch beobachtete Bromid, Jodid, Cyanid, Chlorat und Nitrat von Kalium anschließt.

Die verdünnte Phosphorsäure besitzt in der Zahl 0,010 die kleinste bei einem Elektrolyten bekannte Temperaturän-

1) Ausgenommen die rauchende Salpetersäure.

derung
Tempe
die 87
Werthe
übertr
die zä
Thatsa
zwich
und d
steht 1

Eb
auch s
coëffici
liche
dünnfl
Tempe

Am
säure.
coëffici
lich gl
aber s
Maxim
Minim
setzung
aberm
von 10
etwas
folgung
mehr
schon
schließ
Minimu
desselb
ren W
wischen

Ich
1) Gro

derung. Man bemerkt, daß mit der Concentration der Temperaturcoëfficient beschleunigt wächst, bis endlich für die 87procentige Säure die Zahl 0,037 *einen der höchsten Werthe* darstellt, welcher nur von dem Schwefelsäurehydrat übertroffen wird. Da die concentrirte Phosphorsäure wohl die zähflüssigste untersuchte Lösung ist, so giebt diese Thatsache der Meinung Grottrian's eine Stütze, daß zwischen der Temperaturänderung des Leitungsvermögens und der mechanischen Zähigkeit ein Zusammenhang besteht ¹⁾).

Ebendasselbe kann man von der *Weinsäure* sagen, die auch sowohl einen beschleunigt zunehmenden Temperaturcoëfficienten wie im concentrirteren Zustande eine beträchtliche Zähigkeit besitzt, während die *Essigsäure*, stets dünnflüssig, eine viel geringere Veränderlichkeit mit der Temperatur zeigt.

Am auffallendsten verhält sich wiederum die *Schwefelsäure*. Bis gegen 60 Proc. hin wächst der Temperaturcoëfficient, von dem kleinen Werth 0,011 anfangend, ziemlich gleichmäßig an, wie Grottrian gefunden hat. Dann aber steigt er rascher, erreicht bei 83 bis 84 Proc. ein Maximum (0,037), sinkt wieder, bis er um 95 Proc. ein Minimum (0,028) erreicht, welches ungefähr in der Fortsetzung der anfänglichen Curve liegt, und erhebt sich abermals bis zu dem höchsten Werth (0,042) in der Nähe von 100 Proc. Die rauchende Säure zeigt wieder eine etwas geringere Zahl. (Vgl. Tab. I.) Zur genauen Verfolgung der Curve in dem allerletzten Theile müßten hier mehr Beobachtungen vorliegen. Doch scheint es jetzt schon erlaubt, durch Vergleichung mit Fig. 1, Taf. V zu schließen, daß *da, wo das Leitungsvermögen selbst ein Minimum hat, ein verhältnißmäßig großes Wachstum desselben mit steigender Temperatur stattfindet*. Mit anderen Worten heißt dies: *mit wachsender Temperatur verwechseln sich die Minima und die späteren Maxima*.

Ich habe bereits in §. 5 bemerkt, daß die Temperatur-

1) Grottrian, Pogg. Ann. CLVII, 250.

coëfficienten zweiter Ordnung ungefähr gleichzeitig mit denen des ersten Gliedes besonders hohe Werthe annehmen.

Zum Schlufs will ich noch auf einen Umstand aufmerksam machen, der die nahezu gleichen *Maximal-Leitungsvermögen* von Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure betrifft. Man sieht nämlich, daß *für die betreffenden Lösungen auch die Temperaturcoëfficienten wenig verschieden sind*. Und zwar ergänzen sich die beiderseitigen Unterschiede in dem Sinne, daß *mit wachsender Temperatur zunächst die Gleichheit der Maxima vollkommener wird*.

10. Formeln für das Leitungsvermögen verdünnter Lösungen.

Die Curven der Säuren vollständig durch numerische Gesetze darstellen zu wollen dürfte zu keinem der Mühe entsprechenden Resultat führen. Wie früher beschränke ich mich deßwegen darauf, den Anfang der Curven durch eine quadratische Gleichung

$$k = x \cdot p - x' \cdot p^2$$

auszudrücken, indem die Constanten x und x' aus den beobachteten Leitungsvermögen k für $p = 0,05$ und $0,10$ (d. i. 5 und 10 Proc.) bestimmt werden.

x ist dann die Zahl, welche wir früher das *specifische Leitungsvermögen der Substanz in verdünnter wässriger Lösung* genannt haben; x' enthält die anfängliche Krümmung der Curve oder die Abweichung des Leitungsvermögens von der Proportionalität mit dem Säuregehalt. Durch diese beiden Constanten werden also, wenigstens für verdünnte Lösungen, die leitenden Eigenschaften numerisch vergleichbar.

Eine Bürgschaft dafür, daß der erste Theil einer Curve durch die quadratische Gleichung mit ziemlicher Annäherung dargestellt wird, findet sich darin, daß diese Formel auch für $p = 0,15$ genähert richtige Zahlen giebt. Für Weinsäure und Essigsäure ist dieß nicht mehr der Fall; für Oxalsäure (deren Berechnung natürlich auf

$p = 0$
stellt
tung
näher
M

V
wie l
auf
d. h.
Strom
Aequ

lente
basi
basi

1)

$p = 0,035$ und $0,07$ beruht) kann die Probe nicht angestellt werden. Bei Jodwasserstoff liegt nur die Beobachtung für $p = 0,05$ vor, also kann hier nur als erste Annäherung eine lineare Gleichung $k = xp$ aufgestellt werden.

Man erhält für

$$\begin{array}{ll}
 \text{HCl} & k = 0,000887 \cdot p - 0,00297 \cdot p^2 \\
 \text{HBr} & k = 0,000383 \cdot p - 0,00050 \cdot p^2 \\
 \text{HJ} & k = 0,000250 \cdot p \\
 \text{HNO}_3 & k = 0,000534 \cdot p - 0,00101 \cdot p^2 \quad ^1) \\
 \text{H}_2\text{SO}_4 & k = 0,000415 \cdot p - 0,00048 \cdot p^2 \\
 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 & k = 0,000167 \cdot p - 0,00089 \cdot p^2 \\
 \text{H}_3\text{PO}_4 & k = 0,000064 \cdot p - 0,00011 \cdot p^2
 \end{array}$$

Werden die spezifischen Leitungsvermögen x , anstatt wie bisher auf gleiche gelöste Gewichte der Säuren, nun auf elektro-chemisch äquivalente Mengen umgerechnet, d. h. auf solche Gewichte, welche durch die gleiche Strommenge zersetzt werden, so haben wir, durch A das Äquivalentgewicht bezeichnet,

	A	Ax
HCl	36,5	0,0323
HBr	81	0,0310
HJ	128	0,0319
HNO ₃	63	0,0336
$\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{SO}_4)$	49	0,0203
$\frac{1}{2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$	45	0,0075
$\frac{1}{3}(\text{H}_3\text{PO}_4)$	32,7	0,0021.

Ax ist das *spezifische Leitungsvermögen nach Äquivalenten*. Man bemerkt, daß diese GröÙe für die vier einbasischen Säuren nahe gleich ist, dagegen für die mehrbasischen beträchtlich kleiner.

- 1) Die HNO_3 s. Gött. Nachr. 1874, S. 416 und diese Ann. Bd. CLIV, S. 236. An beiden Orten ist ein Versehen zu verbessern, betreffend 2 Nullen, die in dem Coëfficienten des quadratischen Gliedes hinter dem Komma zu streichen sind, während Ax an dem letztgenannten Orte eine Null zuviel enthält.

11. Die Uebereinstimmung der HCl , HJ , HBr und HNO_3 in Lösungen von gleicher Molecul-Zahl.

Rechnet man die Gehalte p der genannten vier Säuren in *Moleculzahlen n in gleichem Volumen* um, indem man die p (Tab I) mit dem specifischen Gewicht der Lösung multiplicirt und durch das Moleculargewicht der Säure dividirt (und um ganze Zahlen zu haben noch mit 100 multiplicirt), so kommt man auf die Zahlen der ersten Spalte von Tabelle IV. Daneben finden sich die zugehörigen k_{11} .

Tabelle IV.

Säure	n	$k \cdot 10^7$	Aus HCl	Diff.
HCl	29 ¹⁾	87		
HJ	41	127	130	- 3
HBr	67	187	200	-13
HNO_3	104	297	289	+ 8
HCl	133	354		
HBr	139	347	365	-18
HNO_3	209	505	488	+17
HBr	214	477	496	-19
HCl	282	584		
HNO_3	458	720	701	+19
HCl	586	715		
HNO_3	587	732	715	+17
HNO_3	734	705	688	+17
HCl	929	626		
HNO_3	1044	591	585	+ 6
HCl	1278	496		
HNO_3	1368	464	463	+ 1

Ein Blick auf diese Tabelle und mehr noch auf ihre graphische Darstellung in Fig. 3 Taf. V zeigt nun das

- 1) Die erste Zahl für HCl ist in dem Früheren nicht aufgeführt, weil sie weniger genau ist.

merkwürdige Resultat, *dass wässerige Lösungen von HNO_3 , HCl , HBr und HJ (die letzteren beiden zunächst innerhalb der untersuchten Gränzen) bei gleicher Moleculsahl in der Volumeinheit ein nahe gleiches Leitungsvermögen haben.*

Ueber die Größe der Unterschiede giebt Spalte 4 der Tabelle eine Ansicht. Sie enthält nämlich diejenigen Leitungsvermögen, welche für das betreffende n der Salzsäure zukommen, abgeleitet aus einer graphischen Darstellung.

Für die Lage des Maximums von k findet man aus den früheren Angaben (S. 260) die nahe zusammenfallenden Molecul-Anzahlen 548 bei HCl und 559 bei HNO_3 (dagegen 379 für H_2SO_4 , und 758, wenn man das Aequivalent $\text{H}(\text{SO}_4)_\frac{1}{2}$ nimmt).

Es bleibt natürlich dem Versuche vorbehalten, zu entscheiden, ob die Congruenz sich auch für HJ und HBr bis zu höheren Gehalten fortsetzt.

Auf die Bedeutung dieser Thatsachen für eine Mechanik der Elektrolyse werde ich im Zusammenhange mit anderen Beobachtungen zurückkommen¹⁾. Einstweilen läßt sich, unter Zuhülfenahme nur des Faraday'schen Gesetzes, der obige Satz auch so aussprechen: *in wässerigen Lösungen von gleicher Moleculsahl HNO_3 , HCl (HBr oder HJ) werden die Bestandtheile durch gleich große Scheidungskräfte mit nahe gleicher wechselseitiger Geschwindigkeit an einander vorbeibewegt.*

12. Die Minima im Leitungsvermögen der Schwefelsäure und das Nichtleitungsvermögen der concentrirten Essigsäure im Zusammenhang mit den Beobachtungen an anderen Flüssigkeiten.

Im §. 8 wurde nachgewiesen, *dass in dem Leitungsvermögen der wässerigen Schwefelsäure für das Mischungsverhältniß, in welchem die beiden Körper zu der chemischen Verbindung $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ zusammentreten, ein Minimum vorhanden ist.*

1) Vgl. Nachr. v. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen 1876, S. 213.

Ferner hat sich gezeigt, daß *das äußerst geringe Leitungsvermögen der gesättigten H_2SO_4 verbessert wird durch Zusatz sowohl von Wasser, wie von Schwefelsäureanhydrit.*

Ich glaube, daß diese beiden Thatsachen auf denselben Grund zurückkommen wie die dritte, *daß zwei Nichtleiter, nämlich Wasser und Essigsäure, mit einander gemischt einen Leiter geben.*

Nach dem unerwarteten Auffinden des erstgenannten Minimums der Schwefelsäure habe ich die anderen beiden Erscheinungen erwartet, und da diese Aussicht sich bestätigt hat, will ich die Erwägungen, die sich mir hier aufdrängten, kurz mittheilen.

Wir kennen nicht eine einzige Flüssigkeit, welche in gewöhnlicher Temperatur für sich ein gut leitender Electrolyt wäre. Als Beispiele nicht leitender einfacher Verbindungen mögen ¹⁾ Wasser, schweflige Säure, Kohlensäure, Essigsäure, geschmolzene Borsäure, Chromsäure, wasserfreie Schwefelsäure, Chromoxychlorid, Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorzinn dienen. An Alkohole und Aether, fette und ätherische Oele brauche ich kaum zu erinnern.

Den vorhandenen Rest des Leitungsvermögens von der gesättigten H_2SO_4 betreffend, ist noch zu beachten, daß diese Verbindung schon in mäßiger Temperatur merklich dissociirt ist, wie Marignac und Pfaundler (l. c.) in verschiedener Weise nachgewiesen haben. Man wird diese Flüssigkeit also als eine gegenseitige Lösung von SO_3 und verschiedenen Hydraten dieses Körpers ansehen müssen. Ebenso sind ohne Zweifel die in höherer Temperatur geschmolzenen Salze dissociirt.

In gewöhnlicher Temperatur kann man nur wenige in wässriger Lösung gut leitende Körper bis zur vollständigen

1) Nach Hittorf, Pogg. Ann. CVI, 566, welcher die Chromsäure und das Chromoxychlorid selbst untersucht hat und die übrigen Körper als von Faraday nicht leitend gefunden aufführt. Ueber das Wasser s. Münch. Ber. 1875. 284. Vom Chlorzinn ($SnCl_4$) habe ich mich selbst überzeugt, daß seine Leitungsfähigkeit $k \cdot 10^9 < 0,02$ ist.

digen
man w
suchen
Leitun
nifs m
stärku
sich d
Punkt
vermu
Leitun
An de
Phosp
nach c
bei de
sung
nur n
vermö
rige
komm
des M
W
Flüssi
gut le
trolyt
aus w
ten L
eintre
Di
trolyt
lich
nifs A
viele
bedür
sache
das I
durch
D

digen Concentration verfolgen. Aber von denjenigen, die man wenigstens bis zu bedeutender Concentration untersuchen konnte, weiß man, daß sie ein Maximum des Leitungsvermögens für ein bestimmtes Mischungsverhältniß mit Wasser besitzen, von wo ab eine weitere Verstärkung der Lösung die Leitung verringert. Dabei neigt sich der Gang der Curven schließlich überall für den Punkt vollkommener Sättigung dem Nullpunkt zu. Ich vermute, daß flüssige HCl und HNO_3 ein sehr geringes Leitungsvermögen besitzen, ja vielleicht Nichtleiter sind. An der bis 87 Proc. verfolgten wässerigen Lösung der Phosphorsäure ist die Endrichtung der Curve (Fig. 1 Taf. V) nach dem Nullpunkt zu auffallend. Aehnliches findet man bei dem leichtlöslichen essigsauren Kali. Aetznatron-Lösung hat in der stärksten von mir untersuchten Lösung nur noch etwa den vierten Theil ihres Maximal-Leitungsvermögens; noch weiter verhältnißmäßig geht das wässrige Ammoniak hinunter. Auch bei Chlormagnesium kommt man in gesättigter Lösung schon auf die Hälfte des Maximums.

Wenn man hiernach bis jetzt nur Gemische mehrerer Flüssigkeiten kennt, welche (in gewöhnlicher Temperatur) gut leiten, so liegt die Vermuthung nahe, *daß die Elektrolyte erst durch die Mischung gut leitend werden.* (Hieraus würde sofort folgen, daß im Allgemeinen bei bestimmten Lösungsverhältnissen Maxima des Leitungsvermögens eintreten müssen.)

Die bis jetzt bestehenden Ansichten über das elektrolytische Leitungsvermögen berühren diesen Punkt freilich nicht, lassen indessen auch nach dem Eingeständniß Aller, welche über den Gegenstand geschrieben haben, viele Erscheinungen des Leitungsvermögens unerklärt und bedürfen deswegen jedenfalls einer Ergänzung. Eine Ursache für den günstigen Einfluß des Lösungsmittels auf das Leitungsvermögen des Elektrolytes ergibt sich leicht durch folgende Erwägungen.

Die Molecüle werden durch die elektrischen Kräfte

zerrissen. Man sagt nun zwar ¹⁾, und natürlich mit vollem Recht, daß die zu dieser Zerreißung verbrauchte Arbeit wieder gewonnen wird, sobald zwei wandernde Theilmolecüle zusammentreffen und ein neues Gesamtmolecül bilden. Aber dieser Gewinnst ist doch wohl nicht so zu verstehen, daß das neu gebildete Molecül um den vollen Betrag der auf die frühere Trennung verwendeten Arbeit leichter elektrolytisch zerreißbar wäre. Die Wirkung der vorher auf die Ionen verwandten Stromarbeit wird sich darin äußern, daß das neu gebildete Molecül mit größerer lebendiger Kraft seiner inneren Bewegung versehen ist, mit anderen Worten, daß es eine höhere Temperatur besitzt als die vorher getrennten Molecüle. Freilich ist es jedenfalls schon hierdurch leichter zerreißbar geworden, wie wir aus der Lockerung des chemischen Zusammenhanges durch die Wärme wissen und auch aus der Zunahme des elektrischen Leitungsvermögens mit der Temperatur vermuthen können. Allein dieß kommt hier gar nicht in Betracht.

Denn wenn wir Leitungsvermögen messen, so thun wir dieß bei einer *bestimmten* Temperatur und entziehen zu diesem Zweck fortwährend die durch den Strom gebildete Wärme d. h. die eben genannte Lockerung des chemischen Zusammenhanges, ehe wir weiter elektrolysiren. Oder auch, insofern wir die Entziehung nicht momentan und vollständig ausführen können, so sagen wir, der Elektrolyt ist, *weil er durch den Strom erwärmt worden ist*, besser leitend geworden, und müssen diesen Einfluß aus dem Resultate eliminiren.

Also es wird, ohne daß die Theilchen der Molecüle dauernd in Freiheit gesetzt werden (welche Wirkung nicht zum Leitungswiderstand, sondern zu der Polarisation der Elektroden gehört), auch bei der Trennung und Wiedervereinigung eine gewisse Menge elektrischer Arbeit in Wärme verwandelt, welche Menge mit der chemischen

1) Vgl. z. B. Hittorf, Pogg. Ann. CIII, 52; Quincke, Ebd. CXLIV, 6; Wiedemann, Galvanismus (2) I, 631.

Verw
verlas
Aeu
imme
geme
den I
samm

Is
wir
Besta
und
welch
Weg
je me
Mole

Es
nichts
druck
stand
einer
teres
des g
zögert
Fall i

Di
von I

1) In
gen
nur
erst
fser
leit
daß
Zer
füh

2) Ich
dur
ren
Pogg

Verwandtschaft zusammenhängt; und die ältere, fast ganz verlassene Anschauung des Leitungswiderstandes als einer Aeußerung der chemischen Kräfte¹⁾ scheint doch nicht immer ganz grundlos zu seyn. Freilich darf sie nicht allgemein angewandt werden, und am wenigsten darf man den Leitungswiderstand einfach mit dem chemischen Zusammenhang der Molecüle gleich setzen.

Ist das Vorige richtig, so müssen wir also, wenn wir eine gute Leitung haben wollen, die wandernden Bestandtheile vor dem häufigen Zusammentreffen schützen, und diesen Dienst verrichtet eben das Lösungsmittel, welches den Ionen die Möglichkeit giebt, einen Theil ihres Weges — und zwar einen um so größeren Bruchtheil, je mehr Lösungsmittel vorhanden ist, ohne Neubildung von Molecülen zurückzulegen.

Es ist, wie man sieht, der so beschriebene Vorgang nichts anderes als eine Umschreibung des kürzeren Ausdrucks: die Reibung der elektrolytisch wandernden Bestandtheile an einander ist größer als an den Theilen einer fremden Flüssigkeit. Hieraus würde dann ohne weiteres folgen, daß das Leitungsvermögen mit der Menge des gelösten Elektrolytes nicht proportional sondern verzögert wächst, was bei allen mir bekannten Lösungen der Fall ist.

Diese Auffassung, in Verbindung mit den bekannten von Hankel, Beetz, Wiedemann²⁾ und Quincke

1) In der eben veröffentlichten Arbeit Zöllner's „Ueber die Beziehungen zwischen hydrodynamischen und elektrodynamischen Erscheinungen“ (Leipz. Ber. 1876, Febr. 12) finde ich seit langer Zeit zum ersten Mal wieder, und zwar mit Hinweisung auf die von mir geäußerte Meinung, daß chemische Verbindungen an sich immer schlecht leiten (Münch. Sitz. Ber. 1875, 304) die Behauptung ausgesprochen, daß der elektrolytische Leitungswiderstand mit der Arbeit bei dem Zerreißen eines Molecüls zusammenhängt, jedoch ohne weitere Ausführung des Gegenstandes.

2) Ich erlaube mir zu bemerken, daß es uns (Grotrian und mir) durchaus ferngelegen hat, Hrn. Wiedemann oder einem der anderen Forscher zuzumuthen, daß sie die Ursache der Krümmung und

u. A. entwickelten Gesichtspunkte weiter verfolgt, wird vielleicht über manche noch dunkle Seite in dem Gebiete des elektrolytischen Leistungsvermögens Aufschluß geben können.

Zum Schluß möchte ich noch auf die große Ähnlichkeit im Gange des Leitungswiderstandes und der Erstarrungstemperatur der Schwefelsäuren und Essigsäuren hinweisen. Einem hochgelegenen Erstarrungspunkt entspricht ohne Ausnahme ein hoher Widerstand. Setzt man zum Wasser eine der genannten Säuren, so sinken zunächst beide Eigenschaften des Gemisches, erheben sich aber wieder, und die gesättigte Essigsäure verbindet mit einem abnormen Widerstand den Erstarrungspunkt $+16^{\circ},7$ (nach Rüdorff, Ann. CXL, 418).

Die Schwefelsäure, deren Erstarrungstemperaturen von Pfaundler und Schnegg sorgfältig untersucht worden sind¹⁾, zeigt noch weitergehende Analogien. Die Erstarrungstemperatur erreicht Maxima für die Mischungsverhältnisse $H_2O + H_2SO_4 (+8^{\circ},8)$ und für H_2SO_4 selbst $(+7^{\circ},8)$, das heißt für dieselben Mischungsverhältnisse, bei denen auch der Widerstand Maxima zeigt. Auch das zweite Minimum der Erstarrungstemperatur, welches von

das Maximum der Curven für das Leistungsvermögen ausschließlich in der mechanischen Zähigkeit der Lösung gesucht haben, wie Wiedemann meint (Leipz. Ber. 1876, Febr. 12, S. 40 des Abzuges). Wir wollten nur sagen, daß die einzige Ursache, welche man bis jetzt positiv genannt und durchzuführen versucht hat, diese Zähigkeit sey, worüber wohl kein Zweifel bestehen kann. Wir verdanken ja gerade Wiedemann die erste und lange Zeit einzige Untersuchung beider Eigenschaften an denselben Flüssigkeiten.

Ebenso beansprucht die Schlußbemerkung unseres Aufsatzes, daß außer der mechanischen Zähigkeit andere Eigenschaften hier in Frage kommen, selbstverständlich keine Neuheit dieses Gedankens im Allgemeinen, sondern nur des Nachweises, daß Maxima auch in Flüssigkeiten vorkommen, welche selbst in größter Concentration keine beträchtliche Zähigkeit aufweisen, nämlich in der Salzsäure und der Salpetersäure.

1) Pfaundler und Schnegg, Wien. Sitz. Ber. 1875, Febr. 18.

Pfaun
wird,
tungs
ter au
30,4 F
Curve
bei 50
Be
Verbin
irgend
(§. 8).
Au
ab be
wie in
Da d
stallis
ein M
Es
werden
standt
innerer
W

IV.

1.
gen, s
brugg
schein
nichts

Pfaundler und Schnegg auf den Gehalt 93,4 Proc. gelegt wird, fällt nicht weit von dem zweiten Minimum des Leitungswiderstandes (92,1 Proc). Die ersten Minima liegen weiter auseinander, denn sie treten ein für den Widerstand bei 30,4 Proc., für den Erstarrungspunkt, nach dem Gang der Curven zu schliessen, soweit sie hergestellt worden sind, bei 50 bis 60 Proc.

Bemerkenswerth erscheint noch, daß die hypothetische Verbindung $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ weder krystallisirbar ist noch irgend eine Besonderheit im Leistungsvermögen besitzt (§. 8).

Auch für rauchende Schwefelsäure sinkt von H_2SO_4 ab bekanntlich zunächst die Erstarrungstemperatur und, wie in §. 4 nachgewiesen wurde, auch der Widerstand. Da die Verbindung $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2$ wieder leichter krystallisirbar ist, so vermuthe ich für diese Säure auch wieder ein Maximum des Widerstandes.

Es ist von vornherein klar, wie die Neigung, fest zu werden, mit dem größeren Reibungswiderstand der Bestandtheile bei ihrer elektrolytischen Wanderung in einem inneren Zusammenhange stehen kann.

Würzburg, Mai 1876.

IV. Ueber die Transversalschwingungen flüssiger Lamellen; von Dr. F. Melde.

1. Die Erscheinungen, welche flüssige Lamellen zeigen, sind insbesondere von Plateau und Van der Mensbrugghe so eingehend untersucht worden, daß es fast scheinen muß, es könne auf diesem Gebiete der Physik nichts wesentlich Neues mehr entdeckt werden. Dennoch

glaube ich, daß nach einer Richtung hin diese feinen Gebilde noch nicht genauer verfolgt sind und bei dieser weiteren Verfolgung zu einer Reihe von bemerkenswerthen Thatsachen führen, deren Kenntniß auch für andere Theile der Physik von Bedeutung seyn kann. Ich rechne hierher die zahlreichen und interessanten *Bewegungserscheinungen*, welche diese Lamellen zeigen, insbesondere wenn sie theils für sich, theils mit anderen schwingenden Körpern verbunden, Schwingungen ausführen, und habe ich eine bestimmte Art dieser Schwingungen soweit experimentell verfolgt, daß ich glauben kann, die folgenden Mittheilungen würden nicht ohne Interesse aufgenommen werden, und wobei ich noch bemerke, daß das Folgende die nähere Ausführung von dem enthält, was ich bereits in einer Sitzung der hiesigen Naturforschenden Gesellschaft vom 18. Dec. 1874 vortrug.

2. Es handelt sich bei dieser Untersuchung um die Transversalschwingungen von Flüssigkeitshäutchen und zwar zunächst nur um die Grundschrwingungen derselben, d. h. Schwingungen, bei denen eine solche Membran ihrer ganzen Ausdehnung nach, falls man sie horizontal aufgestellt denkt, auf- und niederschwingt und also nur an einem Punkte ein Elongationsmaximum zeigt, dagegen ringsherum, wo sie an das Drahtgerüste oder einen Rahmen angeheftet ist, als mit einer ruhenden Contour umgeben anzusehen ist. Die Drahtgerippe, welche ich mir zu dem Ende herrichtete, wurden aus Eisendraht gemacht und mit der nöthigen Handhabe versehen, um die Lamellen bequem aus der Seifenflüssigkeit abheben zu können. Hierbei ist es mir gelungen, noch quadratische Rahmen von 45 Centimeter Seitenlängen benutzen zu können; da jedoch diese großen Lamellen zu rasch zerreißen und dies auch noch bei quadratischen Lamellen von 40 Ctm. Seitenlänge der Fall war, so habe ich die Maximalgränze der Quadratseiten nur bis zu 35 Ctm. gehen lassen und von hieran abwärts Lamellen von 30, 25, 20, 15 und 10 Ctm. Seitenlänge untersucht. Desgleichen stellte ich ein zweites und ein

drittes
gleichs
so, daß
quadrat
Einfach
die des
mit D
geben,
eine be
bedeute
von 30
enthalte

Quadra
allgeme

3.
mellen
wöhnlic
Handel
welche
bald die
dratisch
tenlänge
war, w
was hö
bei ein
sich nu
Zimmer
artigen
den Ve
wurde
und zo
Menge
trug 3
= 75 G

drittes System solcher Rahmen her, von denen das zweite gleichseitige Dreiecke, das dritte Kreise bildete, und zwar so, daß die Flächen der je sechs Membranen, denen der quadratischen Flächen entsprechend *gleich* waren. Der Einfachheit halber mögen die Flächen des Kreises mit K , die des Quadrats mit Q und die des gleichseitigen Dreiecks mit D bezeichnet werden und soll ein Index genauer angeben, ob man von der kleinsten Fläche aufwärts gerechnet eine bestimmte meint, so daß z. B. D_6 die Dreiecksfläche bedeutet, deren Fläche an Größe gleich der Quadratfläche von 30 Ctm. Seitenlänge ist. Der absoluten Größe nach enthalten die Flächen

100, 225, 400, 625, 900 und 1225

Quadratcentimeter und ist weiter hin, wenn wir mit F allgemein eine Fläche bezeichnen, noch ersichtlich, daß

$$F_3 = 4 \cdot F_1; \quad F_6 = 4 \cdot F_2; \quad F_9 = 9 \cdot F_1.$$

3. Die Flüssigkeit, welche ich zur Bildung der Lamellen herstellte (gleich $\frac{1}{60}$), enthielt auf 1500 Gramm gewöhnliches Brunnenwasser, 25 Gramm gewöhnlicher im Handel vorkommender durchscheinender Glycerinseife, welche zunächst in heißem Wasser aufgelöst wurde. Sobald dies geschehen, goß ich die Flüssigkeit in ein quadratisches Becken von Weißblech construiert, dessen Seitenlänge 60 Ctm. und Höhe der Seitenwände gleich 2 Ctm. war, welche letztere man zweckmäßig vielleicht noch etwas höher machen kann. Die Flüssigkeit, die im Anfange bei einer Temperatur über 50° dünnflüssig war, kühlte sich nun rasch ab und nahm, nach mehreren Stunden, die Zimmertemperatur von ca. 14° C. erreichend, einen gallertartigen Charakter an, in welchem sie einige Tage lang zu den Versuchen benutzt wurde. Ueber diese Zeit hinaus wurde die Flüssigkeit theilweise wieder mehr wässrig und zog ich es mitunter vor, dann wieder eine neue Menge anzufertigen. Die jedesmalige Gesamtmenge betrug 3mal 1500 = 4500 Gramm Wasser und 3mal 25 = 75 Gramm Seife. In wie weit noch eine andere Flüssig-

keit verwendet werden kann, welche im Gegensatze zu der eben bezeichneten Verschiedenheiten bedingt, wird später mitgetheilt werden.

4. Es fragte sich nun vor allem: in welcher Weise man die Schwingungsdauer bzw. die Schwingungszahl bestimmen wollte? In dieser Beziehung können nun sicherlich verschiedene Wege eingeschlagen werden, aber es ist von mir derjenige gewählt worden, der zunächst als der einfachste, wenn auch vielleicht noch nicht als der absolut sicherste erschien. Die betreffende Beobachtungsmethode besteht nämlich darin, daß man an der Handhabe das Drahtmodell in die Flüssigkeit eintaucht, dann abhebt und nun eine möglichst geschickte Handbewegung einleitet, um in ein Tempo zu kommen, welches im Moment, wo es unisono mit dem der möglichen Membranschwingung wird, ein sofortiges conformes Mitschwingen der Membran hervorruft, d. h. mit einfachen Worten: man verfährt nach dem ersten und obersten Grundsatz der Resonanz. Sobald ich mich nun überzeugte, daß die Membran in diesen Bewegungszustand eintrat oder sofort nach der Einleitung des nöthigen Tempos, welches man nach einigen Vorversuchen im Gefühl hat, in diesen Zustand gebracht werden konnte, nahm ich in die andere Hand einen Secundenschläger mit Arretirung und zählte im Momente, wo die Membran an einer der Elongationsgränzen — ich habe mich daran gewöhnt, falls die Membran auf- und niederschwingt, die untere Elongationsgränze zu fixiren — ankam, „Null“ und dann im Tempo mit der schwingenden Membran (oder der Handbewegung) weiter bis „Hundert“, in welchem Momente das Zeigerwerk des Secundenzählers wieder ausgelöst wurde. Da nun hierzu immerhin eine ziemliche Gewandtheit erforderlich ist, so nahm ich anfangs auch wohl einen Gehilfen hinzu, welcher das Loslassen und Arretiren des Secundenzählers besorgte, kam aber bald wieder darauf zurück die Operation ganz allein auszuführen, worin ich bald eine solche Fertigkeit erlangte, daß ich selbst bei den raschen Schwingungen der F_1 noch

zum Z
dert S
daß d
dert“
wurde
„Zwan
gungen
nicht
Zehn
Notiru
sorgen

Es
daß d
Schwi
Dieses
unvern
ler, we
zahl e
trag h
verfab
die wi
nöthig
gation
Zwisch
geleite
Tempo
Wiede
einzel
am be
genaue
werden
wie w

5.
einand
sultate
bemer
Beoba

zum Ziele kam. Bei der Abmessung nach jedesmal hundert Schwingungen muß jedoch noch hervorgehoben werden, daß das kontinuierliche Durchzählen von „Null“ bis „Hundert“ nur etwa erst von der Fläche F_3 an gelingt und wurde deshalb bei F_2 und F_1 fünfmal von „Null“ bis „Zwanzig“ gezählt. Kommen noch schnellere Schwingungen in Betracht, so kann man ohne einen Gehilfen nicht fertig werden, denn es kann dann nur von Null bis Zehn bequem gezählt werden, und muß der Gehilfe die Notirung der Zehnerstriche sowie den Secundenzähler besorgen.

Es leuchtet nun sofort ein, daß es sich häufig ereignet, daß die Membran, während man bemüht ist, hundert Schwingungen abzuzählen, ein- oder mehremale durchreißt. Dieses Durchreißen war bei der angegebenen Flüssigkeit unvermeidlich und kam es nur noch darauf an, etwaige Fehler, welche hierdurch für die Bestimmung der Schwingungszahl erwachsen können, möglichst auf einen geringen Betrag herabzudrücken. Es wurde in dieser Beziehung so verfahren, daß ich durch eine geschickte Handbewegung die wieder neu aus der Flüssigkeit entnommene Membran nöthigte, möglichst auf eine Tempozahl wieder eine Elongationsgränze zu bringen. Denn offenbar mußte in der Zwischenzeit nach dem Zerreißen bis zu der wieder eingeleiteten Schwingung das Zählen nach dem gemerkten Tempo fortgehen und mußte sich die Membran mit dem Wiedeanfange nach diesem Tempo richten. Alle diese einzelnen Gewöhnungen und Einübungen wird derjenige am besten kennen lernen, der sich vornimmt, eine möglichst genaue Bestimmung der Schwingungszahl zu machen, und werden ja die weiter mitgetheilten Resultate zeigen, in wie weit mir diese Bestimmung gelungen ist.

5. Nach zahlreichen Vorversuchen wurden drei hintereinanderfolgende Beobachtungsreihen gemacht, deren Resultate in folgender Tabelle enthalten sind und wobei zu bemerken ist, daß die je drei unter einander stehenden Beobachtungszahlen den drei Reihen entsprechen. Die

Zeit in Secunden ausgedrückt, welche auf hundert Schwingungen geht, ist im Folgenden durchweg mit T bezeichnet; die eigentliche Schwingungsdauer also $\frac{T}{100}$ wird ebenso mit t und die hierzu gehörige Schwingungszahl oder $\frac{1}{t}$ mit n bezeichnet werden. Mit den größten Membranen fing ich immer an.

Membran	T	Mittel	t	n
D_6	101	100,7	1,007	0,993
	101			
	100			
Q_6	109	109,9	1,099	0,910
	110			
	110			
K_6	115	116,0	1,160	0,862
	116			
	117			
D_5	82	81,7	0,817	1,225
	80			
	83			
Q_5	91	91,3	0,913	1,095
	93			
	90			
K_5	97	96,0	0,960	1,042
	96			
	95			
D_4	61	61,0	0,610	1,639
	61			
	61			
Q_4	69	68,0	0,680	1,471
	67			
	68			
K_4	72	72,0	0,720	1,389
	72			
	72			
D_3	51	49,0	0,490	2,041
	49			
	47			

B
der
Wass
waren
nicht
zeigt
folge

Membran	T	Mittel	t	n
Q_3	51	51,0	0,510	1,961
	51			
	51			
K_3	52	51,7	0,517	1,934
	52			
	51			
D_3	32	32,0	0,320	3,125
	33			
	31			
Q_3	34	34,7	0,347	2,882
	36			
	34			
K_3	34	34,7	0,347	2,882
	35			
	35			
D_1	23	24,0	0,240	4,333
	24			
	25			
Q_1	25	24,7	0,247	4,048
	24			
	25			
K_1	26	25,7	0,257	3,891
	25			
	26			

Bei einer Wiederholung dieser Bestimmungen war zu der Seifenflüssigkeit noch eine Menge von 500 Gramm Wasser, in welchem 2 Gramm Saponin aufgelöst worden waren, hinzugegossen. Die Flüssigkeit wurde hierdurch nicht auffällig verändert, wie folgende Zusammenstellung zeigt, wo die betr. Zahlenwerthe in derselben Aufeinanderfolge und Anordnung wie vorhin zusammengestellt sind.

Membran	T	Mittel	t	n
D_6	101	102,3	1,023	0,999
	103			
	103			

Membran	T	Mittel	ϵ	n
Q_6	110	110,3	1,103	0,907
	110			
	111			
K_6	118	117,0	1,170	0,855
	115			
	118			
D_3	86	84,3	0,843	1,186
	84			
	83			
Q_3	95	94,6	0,946	1,057
	93			
	96			
K_3	101	99,0	0,990	1,010
	97			
	100			
D_4	71	67,7	0,677	1,476
	65			
	67			
Q_4	74	72,3	0,723	1,383
	71			
	72			
K_4	76	75,0	0,750	1,333
	75			
	74			
D_5	51	50,7	0,507	1,972
	50			
	51			
Q_5	54	53,7	0,537	1,862
	53			
	54			
K_5	59	56,7	0,567	1,764
	56			
	55			
D_2	35	34,3	0,343	2,909
	34			
	34			
Q_2	35	36,0	0,360	2,778
	38			
	85			

Membran	T	Mittel	t	n
K_2	36	36,7	0,367	2,724
	39			
	35			
D_1	25	25,0	0,250	4,000
	25			
	25			
Q_1	25	25,3	0,253	3,953
	25			
	26			
K_1	25	25,3	0,253	3,953
	26			
	25			

Diese Versuche bestätigen den Satz, daß „von denjenigen gleichflächigen Membranen, deren Umfang ein reguläres Vieleck bildet, die Schwingungszahlen n um so kleiner ausfallen, je größer die Seitenzahl dieses Vielecks wird, oder mit anderen Worten auch: je mehr sich der Umfang dieses regulären Vielecks bei gleichem eingeschlossenem Flächenraum einem Minimum nähert, welches Minimum vom Umfang des Kreises erreicht wird.“

Die betreffenden Umfänge von Kreis, Quadrat und Dreieck verhalten sich, wenn r den Radius des Kreises, a die Seite des Quadrats und s die Seite des Dreiecks bezeichnet, wie $2r\pi : 4a : 3s$, oder wenn man bedenkt, daß wegen der Gleichheit der Flächen $a = r\sqrt{\pi}$, $s = 2r\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\tan 30^\circ}$ seyn muß, wie $2r\pi : (4r\sqrt{\pi}) : (6r\sqrt{\pi}\sqrt{\tan 30^\circ}) = \sqrt{\pi} : 2 : 3\sqrt{\tan 30^\circ}$

wie 1,772 : 2 : 2,279 wie 1 : 1,129 : 1,286.

Nehmen wir für die Kreismembran aus den beiden Versuchsreihen die Mittelzahlen, so ergeben sich für T die Werthe

K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
25,5	35,7	54,6	73,5	97,5	116,5

und benutzen wir diese Werthe, so läßt sich der Zusammenhang graphisch darstellen wie Fig. 4, Taf. II versinnlicht, in welcher auf der Abscisse AB die Flächen F und senkrecht hierzu als Ordinaten die Gröfsen T zu denken sind und wobei weiter auf der Abscisse 1 Millimeter einen Flächenraum von 10 Quadratcentimeter, auf den Ordinaten 1 Millimeter eine Zeit $T=1$ vorstellt. Der Verlauf von MN läßt jedenfalls erkennen, dafs die Zeiten T langsamer wie die Flächengröfsen F wachsen, denn die Curve, welche den genauen Verlauf vorstellte, würde unzweifelhaft durch den Nullpunkt der Coordinaten laufen und sich von hier mit nach Ausen convexer Seite erheben. Auch zeigt mit Rücksicht auf diese Thatsache der Zug MN , dafs die Beobachtung für F_1 wohl ein zu grofses T ergeben hat. Der mögliche Grund hierfür könnte in der Schwierigkeit liegen, bei den so raschen Schwingungen noch eine Genauigkeit zu erzielen, vielleicht liegt er aber auch in einer zu grofsen Belastung der kleinen Membran F_1 gegenüber der, wie sie bei gröfseren Membranen in Betracht kommt, und wird hierauf bezüglich noch eine Bemerkung gemacht werden.

6. Um neben dem Kreise und den regulären Vielecken noch andere Formen zu prüfen, wurde auch eine Ellipse E , mit gleicher Fläche wie F , und einem Axenverhältnifs wie 2:1 und ein ebensolches Rechteck R , mit einem Seitenverhältnifs wie 2:1 construiert. Eine Versuchsreihe mit K , Q , E , und R , ergab nun die Zeiten T

Kreis	Quadrat	Ellipse	Rechteck
102	98	93	89
101	99	92	89
100	100	95	89
Mittel 101,0	99,0	93,3	89,0.

Wir schliessen hieraus, dafs der obige Satz, der mit Rücksicht auf die regulären Kreisvielecke ausgesprochen wurde und hierbei allgemeine Giltigkeit hat, für andere Figuren nicht mehr diese Giltigkeit zu behalten braucht.

Dem
E un
müls
Reih
gung
That
das
je 50
Es e

nach
Reih

die I

wora
und
der c
gung
E

Figur
Kreis
Viele
grenz
Dreie
gränz
ergiel
r' bez
die F

Denn die vier Umfänge der gleichflächigen Figuren K , Q , E und R verhalten sich wie 1 : 1,129 : 1,032 : 1 : 1,197 und müßte, wenn der genannte Satz auch hier giltig wäre, die Reihenfolge der Flächen mit Bezug auf die zu 100 Schwingungen nöthige Zeit T seyn, K , E , Q und R . Um diese Thatsache noch weiter zu bestätigen, wurde auch noch das D , hinzugenommen und für jede Fläche 10 mal $\frac{T}{2}$ für je 50 Schwingungen an drei verschiedenen Tagen bestimmt. Es ergab sich hierbei

Ellipse	Dreieck	Quadrat	Rechteck	Kreis
$\frac{T}{2} = 43,0$	41,7	47,7	40,8	49,1;

nach abnehmenden Werthen von T zusammengestellt die Reihenfolge:

Kreis	Quadrat	Ellipse	Dreieck	Rechteck
98,2	95,4	86,0	83,4	81,6;

die Reihenfolge nach wachsendem Umfang ist aber

Kreis	Ellipse	Quadrat	Rechteck	Dreieck
1,000	1,032	1,129	1,197	1,286,

woraus sich ergibt, daß sowohl für die betreffende Ellipse und das Quadrat wie auch für das Rechteck und Dreieck der oben angeführte Satz vom Zusammenhang der Schwingungsdauer T und den Umfängen nicht gilt.

Es war nicht ohne Interesse auch einmal diejenigen Figuren zu prüfen, welche entstehen, wenn drei, vier etc. Kreise sich gegenseitig berühren, und hierbei reguläre Vielecke, nach Außen hin von concaven Kreishogen begrenzt, zu Stande kommen. Für das hierbei entstehende Dreieck, das wir zum Unterschiede vom geradlinig begrenzten gleichseitigen Dreieck mit D' bezeichnen wollen, ergibt sich, wenn der Radius der Berührungskreise mit r' bezeichnet wird, für die zwischen diesen liegende Fläche F' die Formel

$$F' = \frac{r'^2}{\tan 30^\circ} - \frac{r'^2 \pi}{2} = r'^2 \left(\frac{1}{\tan 30^\circ} - \frac{\pi}{2} \right).$$

Soll diese Fläche an Inhalt gleich einer Dreiecksfläche mit der geraden Seite s werden, so folgt:

$$r'^2 \left(\frac{1}{\tan 30^\circ} - \frac{\pi}{2} \right) = \frac{s^2}{4 \tan 30^\circ},$$

woraus für r' die Bedingungs Gleichung:

$$r' = \frac{s}{\sqrt{2(2 - \pi \tan 30^\circ)}} = \frac{s}{0,61026}$$

resultirt.

Für das Quadrat ergibt sich nach ähnlichen einfachen Formeln:

$$r' = \frac{a}{\sqrt{4 - \pi}} = \frac{a}{0,9255}.$$

Bei einer Fläche F_5 wird hiernach der Radius für D' , gleich 747^{mm},1 und der für Q' , gleich 324^{mm},2.

Die Umfänge dieser Figuren würden, den des Kreises wiederum als 1 gerechnet, für Q' , gleich 1,9196, für D' , 2,2067, mithin sehr wesentlich größer seyn als bei den anderen bisher betrachteten Figuren. Es wurde nun eine Beobachtung der Schwingungsdauer T angestellt und ergab dieselbe für

K_5	Q_5	D_5	R_5	Q'_5	D'_5
100,0	97,5	85,5	85,0	81,0	76,0.

Es zeigt sich auch hier, daß diese eigenthümlichen regulären in einen Kreis einzuschreibenden Vielecke Q' und D' für sich mit dem Kreise den Satz befolgen, daß die Dauer T mit der Seitenzahl abnimmt und ein Maximum mit dem Kreise, ein Minimum mit dem Dreieck erreicht.

7. Ein weiterer Punkt ist ferner die Abhängigkeit der Anzahl der Schwingungen von der Natur der Flüssigkeit und wird erwartet werden können, daß die Spannungsgesetzmäßigkeiten, welche insbesondere von Plateau und v. d. Mensbrugghe untersucht worden sind, hier zunächst in Betracht kommen. Ich habe in dieser Beziehung nur wenige Versuche angestellt, und kam hierbei einmal eine Seifenlösung wie oben mitgetheilt gleich $\frac{1}{60}$ und dann eine Saponinlösung gleich $\frac{1}{250}$ zur Verwendung. Das Resultat war bei der Fläche Q_5 :

	Seife	Saponin	Seife	Saponin
$T = 35$	31	31	35	31
	35	32	36	31
	35	32	35	30
Mittel =	35,0	31,7	35,3	30,7

ferner bei Q_2

Saponin		Seife	
$T = 43$	Mittel = 41,0	51	Mittel = 51,0.
41		51	
41		51	
40		51	
40		51	

Um jedoch in Bezug auf den genaueren Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der Zeit T zu kommen, stellte ich mir die Flüssigkeiten: Marseiller Seife ($\frac{1}{10}$) und Saponinlösung ($\frac{1}{100}$), für deren doppelte Oberflächenspannung nach Dupré (Vergl. Berl. Ber. XXIV, S. 154) bzw. gleich 5,64 und 8,74 Millgr. gefunden wurde. Es wurde nun zehnmal die Zeit T bei Q_2 und fünfmal bei Q_3 bestimmt und ergab sich für Q_2

	Seifenwasser	Saponinlösung
$T = 36,2$	30,0	
für Q_3	$T = 52,6$	42,8.

Berücksichtigt man diese Zahlen, so wird man finden, „dass die Zeiten T sich nahe umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Spannungen verhalten.“

Das erstere Verhältniss ist nämlich bei Q_2 1,207, bei Q_3 1,231 und das umgekehrte Verhältniss der Quadratwurzeln aus den Spannungen gleich 1,245.

8. Dafs eine mechanische Vermehrung der Belastung der Membran mit einer Vergrößerung der Zahl T verbunden ist, liegt auf der Hand. Man wird es nicht immer leicht erreichen können, dafs die Membranen überall absolut gleiche Dicke besitzen, dafs nicht vom Rahmen her Flüssigkeitsparthien sich nach der Mitte hinbegeben und so die Membran stärker belasten. Soll dies letztere

möglichst vermieden werden — und es wurde bei den vorausgehenden Versuchen möglichst vermieden —, so darf man die Rahmen nicht zu rasch aus der Seifenflüssigkeit herausheben, weil dann die schleimigen Massen eher Gelegenheit nehmen können an der krummen Fläche, die sich beim Emporziehen zunächst bildet, in's Gefäß herabzugleiten. Sucht man im Gegensatz hierzu durch ein rascheres Abheben oder vielleicht durch ein Abfangen in den Ecken etc. solche Ansammlungen zu erhalten und läßt sie hernach über die schwingende Membran hingleiten, so wird die Belastung gröfser und hiermit auch die Zeit T . Ein Versuch mit Q_4 in dieser Beziehung angestellt, ergab bei zweimaligem Wiederholen im Mittel

Belastet	Möglichst unbelastet
$T = 72,5$	67,5.

Dieses Anhaften schleimiger Massen und hiermit zusammenhängend die gröfsere Unregelmäfsigkeit in der Dicke der Membranen nimmt mit der Verkleinerung der Flächen zu und liegt hierin wohl der Grund, weshalb die Zeit T bei der kleinsten Fläche, wie schon oben bemerkt, etwas zu grofs gefunden wurde.

Wesentlich ändert sich auch die Schwingungszeit T , wenn man die Membran nöthigt viel gröfsere Ausbiegungen zu machen, bei welchem Manöver sich ja gerade oft grofse Kugeln absondern. Läßt man diese nicht zu Stande kommen, sorgt aber dafür, dafs sich die Lamellen doch aus-sacken, so ist die Aenderung von T sehr bemerkenswerth.

9. Einen sehr merkwürdigen Punkt bildet nun weiter die Frage nach den Oberschwingungen oder Partialschwingungen und eröffnet sich hier ein Feld, das noch reichen Stoff für Untersuchungen dem Theoretiker wie dem Experimentator liefert. Denn man ist bei den in Rede stehenden Lamellen im Stande ihre Spannung genau zu erforschen, man ist im Stande beliebige Formen mit gleichmäfsiger Spannung und verhältnifsmäfsig grofser Regelmäfsigkeit der Dicke herzustellen, welches in allen anderen

Fallen
gelingt
Ich
schwin
man e
gungen
sucht.
sehen,
kreis,
schen
Forme
theile

zweit

ferner

Es
wie sti
kreisfö
theils d
Arbeit
branen
get un
nales d
Sur le
Arbeit,
Poggen

Fällen, wobei man Papier etc. verwenden muß, nicht so gelingt.

Ich habe nun drei Mittel angewendet, um die Partial-schwingungen einzuleiten. Das *erste* besteht darin, daß man einfach das schnellere Tempo der betr. Partialschwingungen durch eine *raschere* Handbewegung herauszubringen sucht. Bei einer Kreismembran wird man dann deutlich sehen, wie bei der zweiten Schwingung sich ein Knotenkreis, bei der dritten sich zwei Knotenkreise bilden, zwischen denen die Schwingungsmaxima liegen: also die Formen, wobei als Knotenlinien Kreise entstehen. Ich theile sogleich die Versuche mit: Für K_4

$$\begin{array}{l} \text{Grundschwingung } T = 115 \\ 115 \\ 117 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 115 \\ 117 \end{array}} \right\} \text{Mittel } 115^{\circ},7;$$

$$\begin{array}{l} \text{nächste Partialschw. } T = 33 \\ 34 \\ 38 \\ 35 \\ 37 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 33 \\ 34 \\ 38 \\ 35 \\ 37 \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 35^{\circ},4;$$

$$\begin{array}{l} \text{zweitnächste Partialschw. } T = 20 \\ 20 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 20 \\ 20 \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 20^{\circ},0;$$

ferner bei K_5

$$\text{Grundschwingung } T = 97,0$$

$$\begin{array}{l} \text{Erste Partialschw. } T = 28 \\ 28 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 28 \\ 28 \end{array}} \right\} \text{Mittel} = 28^{\circ}.$$

Es drängt sich hier in erster Linie die Frage vor: wie stimmen diese Zahlen mit denen, welche man bei kreisförmigen Membranen anderer Art theils theoretisch, theils experimentell abgeleitet hat? Die bedeutungsvollste Arbeit insbesondere für quadratische und kreisförmige Membranen rührt bekanntermaßen einmal von den HH. J. Bourget und F. Bernard her und findet sich in den *Annales de chim. et phys. Tome LX, p. 449* unter dem Titel: *Sur les vibrations des membranes carrées*; die andere Arbeit, welche zunächst im Zusammenhang mit den von

mir beobachteten Schwingungszeiten der Partialschwingungen bei kreisförmigen Flüssigkeitshäutchen steht, ist von Bourget allein herrührend und befindet sich in den *Annales scientifiques de l'école normale supérieure* Tome III, p. 55 unter dem Titel: *Mémoire sur le mouvement vibratoire des membranes circulaires*. In dieser letzteren Abhandlung zeigt der Verfasser, daß die von der Theorie bestimmten Knotenlinien ihren Dimensionen nach genau mit denen durch's Experiment gefundenen übereinstimmen, daß also die Radien der Knotenkreise, die bei den Obertönen der Membranen theils allein, theils in Verbindung mit einer Anzahl Durchmesser auftreten, sowohl nach der Theorie berechnet, als experimentell ermittelt dieselben sind. Nicht so übereinstimmend sind aber die Schwingungszahlen der Membrantöne, sondern im Gegentheil: der von der Theorie vorausgesagte musikalische Oberton weicht von dem der Erfahrung so weit ab, daß diese Abweichung unmöglich in's Bereich der Beobachtungsfehler verwiesen werden kann. Während z. B., den Grundton mit 1 bezeichnet, bei einer kreisförmigen Membran der erste und zweite Oberton mit einem und zwei Knotenkreisen ohne Durchmesser nach der Theorie 1,57 und 3,60 seyn soll, sind die wirklich beobachteten Töne 1,97 und 5,65 und weichen diese um die Intervalle $\frac{1,97}{1,59} = 1,24$ und $\frac{5,65}{3,60} = 1,57$ von jenen ab. Daß diese Abweichung bei den von mir untersuchten Schwingungen der Flüssigkeitsmembranen sich ebenso bemerklich macht, kann nicht bezweifelt werden und muß hierbei auch dieselbe Ursache vorausgesetzt werden, wie sie Bourget später bei seinen Untersuchungen in sehr befriedigender Weise nachgewiesen hat: nämlich der Einfluß des Luftwiderstandes. Man vergleiche hier die Arbeit Bourget's in den *Comptes rendues* LXXII, p. 560, auch in den Berl. Ber. XXVII, S. 274 unter dem Titel: *Influence de la résistance de l'air dans le mouvement vibratoire de corps sonores*.

Da Bourget auch sehr genaue Experimente angestellt

hat, s
mit je
Flüssi
branen
lung I
C. D.
der Sc
messe
ser sic
achtete
sich w
1 : 3,2
wie 1
kann
Membr
Ueber
und er
zweite
Grund
Erste
Zweit
wonach
zu 1 :
zweite
dem au
nigen
auch z
mit den
schuk
Bei
bemerkt
Method
bestimm
bei Men

hat, so war es von Interesse zunächst meine Resultate mit jenen zu vergleichen, um zu sehen, in wie weit die Flüssigkeitshäutchen mit anderen Membranen (Papiermembranen) übereinstimmen. Nach der oben citirten Abhandlung Bourget's p. 92 müssen die beobachteten Töne bei $C_0 D_0$, $C_1 D_0$, $C_2 D_0$ d. h. bei der Grundschiwingung, bei der Schwiwingung mit einem Knotenkreis und keinem Durchmesser, mit zwei Knotenkreisen und keinem Durchmesser sich verhalten wie 1:3,26:5,65. Die von mir beobachteten Schwiwingungen bei der Membran F_6 verhalten sich wie $\frac{100}{115,7} : \frac{100}{35,4} : \frac{100}{20,0}$ oder wie 1: $\frac{115,7}{35,4} : \frac{115,7}{20,0}$ oder wie

1:3,268:5,708. Ferner bei der Membran F_6 wie 1: $\frac{97,0}{28,0}$

wie 1:3,464. Die Uebereinstimmung bei der Membran F_6 kann nicht besser gewünscht werden; in wie weit die Membran F_6 bei einer genaueren Prüfung eine bessere Uebereinstimmung liefern würde, mußte festgestellt werden und ergab sich bei fünf Versuchen, wobei auch noch die zweite Partialschiwingung berücksichtigt wurde:

Grundschiwingung $T = 101 \ 101 \ 100 \ 99 \ 99$ Mittel = 100,0

Erste Partialschw. $T = 29 \ 28 \ 29 \ 27 \ 27$ „ = 28,0

Zweite Partialschw. $T = 18 \ 18 \ 18 \ 17 \ 18$ „ = 17,8

wonach die Verhältnisse der Schwiwingungszahlen nunmehr zu 1: $\frac{100}{28} : \frac{100}{17,8}$ wie 1:3,572:5,618 werden und wonach das zweite Verhältniß noch mehr abweicht wie vorhin. Wie dem auch sey, es ergibt sich aus den mitgetheilten wenigen Versuchen jedenfalls, daß unsere Membranen, wie auch zu erwarten war, wohl übereinstimmende Verhältnisse mit den bisher untersuchten Membranen von Papier, Kautschuk etc. bieten.

Bei den rascheren Partialschiwingungen muß jedoch bemerkt werden, daß die bis jetzt von mir angewandte Methode diese Schwiwingungen hervorzubringen aus einem bestimmten Grunde Resultate liefert, welche mit denen bei Membranen festen Körper nicht genau übereinzustimmen

branchen. Bei den Schwingungen dieser letzteren Membranen wird nämlich der Rand als ruhend zu denken seyn, da ja bei allen Methoden, welche man anzuwenden pflegt, der Rand keine Bewegung mitmacht. Bei meiner Methode liegt die Sache aber etwas anders und verhält sich die Membran mit irgend einem ihrer Durchmesser so wie ein Faden, der an beiden Enden an zwei unisono schwingende Stimmgabeln oder je an eine schwingende Lamelle angeknüpft ist. Die hierbei eintretenden Bewegungen und ihre Veränderungen sind ganz dieselben, wie die, welche ich gelegentlich der Veröffentlichung einer anderen Arbeit (*diese Annalen Bd. CXI, S. 516*) mittheilte. Der Zusammenhang ist nur in umgekehrter Weise zu denken wie dort. Dort nämlich hatten wir es mit einem Faden zu thun, dessen Spannung sich der Stimmgabel anpassen mußte, jetzt aber bei den Schwingungen der Lamellen, müssen wir deren Spannung als unveränderlich voraussetzen und das Tempo unserer Handbewegung verändern und würde also dieser letztere Fall dem entsprechen, wo wir einen bestimmt gespannten Faden annehmen und nach und nach an seinen beiden Enden anders schwingende Gabeln anbringen, bis wir diese nahe von einem solchen Tempo haben, daß eine wirkliche Partialschwingung zum Vorschein kommt. Fig. 5 Taf. II wird den Zusammenhang noch genauer erläutern; *a* stellt einen Membrandurchmesser vor, dessen Enden *e* absolut ruhig und wobei die Partialschwingung: ein Knotenkreis mit dem Durchmesser *n'n'* zu Stande gekommen ist; dächten wir die Enden *e* aber in Bewegung, so sind zwei Fälle denkbar, nämlich der Fall wie bei *b*, wobei die Enden ein etwas *schnelleres* Tempo besitzen als die Membranschwingung bei *a* war; oder der Fall wie bei *c*, wenn die Enden ein wenig *langsamer* schwingen wie es dem Fall *a* zukam.

10. Die bisher besprochene Methode, die Partialschwingungen hervorzurufen, beschränkt sich aber nicht auf die Fälle, wobei blos Knotenkreise (oder wie bei quadra-

tische
men
stimm
sollen
messe
recta
Diam
nach
Soll
Knot
hin-
müsse
Richt
Rahm
Sicher
Taf. I
schon
In de
zwei
e ein
suche
eine V
die kl
den D
dann,
die be
werde
samme
Axenl
man d
man h
vertica
Versuc
G

tischen Membranen kreisähnliche Figuren) zu Stande kommen, sondern kann auch da angewandt werden, wo bestimmte gerade Linien (Diameter) die Knotenlinien bilden sollen, also z. B. bei einer Kreismembran, wo ein Durchmesser sich bilden soll, ebenso bei einer quadratischen, rechteckigen und ellipthischen Membran, falls ein einziger Diameter als Knotenfigur sich bilden soll. Die Manier, nach welcher hierbei zu verfahren ist, ergibt sich leicht: Soll nämlich in irgend einer Richtung ein Diameter als Knotenlinie sich bilden, so wird man senkrecht hierzu eine hin- und hergehende Bewegung mit dem Rahmen ausführen müssen, d. h. es muß der zu erzeugende Diameter seiner Richtung nach die Drehungsaxe für die Bewegung des Rahmens bilden. Um in dieser Beziehung jedoch größere Sicherheit zu erlangen, verfährt man so, wie die Fig. 7 Taf. II versinnlicht, welche beispielshalber den von mir schon oben bezeichneten elliptischen Rahmen *E*, vorstellt. In der Richtung der kleinen wie der großen Axe sind je zwei Drahtstücke *bb* und *aa* angelöthet und außerdem bei *c* ein fünftes Drahtstück, welches für die bisherigen Versuche als Handhabe diente; macht man sich nun auf irgend eine Weise ein passendes Axenlager zurecht, so muß, falls die kleine Axe Knotenlinie werden soll, der Rahmen mit den Drahtenden *bb* auf dieses Axenlager aufgelegt, und dann, indem man mit der Hand das Stück *c* gefaßt hält, die betr. hin- und hergehende Bewegung um *bb* eingeleitet werden. Soll die Knotenlinie mit der großen Axe zusammenfallen, so legt man den Rahmen mit *aa* auf; das Axenlager muß in Folge dessen so construirt werden, daß man die beiden Lager verstellen kann. Am besten wird man hierbei zum Ziel kommen, wenn man die Membran vertical, d. h. den Arm *c* zunächst horizontal hält. Ein Versuch mit *E*, ergab hierbei

Grundschiwingung ohne Knotenlinie *T* gleich 87

Knotenlinie <i>bb</i>	" "	51
" " <i>aa</i>	" "	32.

11. Eine zweite Methode, welche ich anwandte, um die Partialschwingungen der Lamellen zu erzeugen, besteht darin, daß ich einen passend eingerichteten zweiten schwingenden Körper an entsprechende Stellen der Membran anhielt, und diese im Contact mit dem Körper seine Schwingungen mitzumachen nöthigte. Von allen schwingenden Körpern, die ich nun in dieser Beziehung geprüft habe, eigneten sich am besten die in Form von Stimmgabeln hergerichteten. Zu dem Ende bog ich ein Stück Band-eisen oder auch ein Stück dicken Eisendraht *à la* Stimmgabel um und befestigte an dem einen Ende einen cylindrischen Kork *g*, an dem andern rechtwinklig zur Zinkenebene ein geradliniges Stück Draht *c*. Soll die Einrichtung ihrer Schwingungsdauer nach veränderlich seyn, so wird man an den Zinken noch Laufgewichte anzubringen haben. Fig. 6 Taf. II stellt eine solche Gabel vor, gebildet aus 2,3^{mm} dickem Eisendraht; die Arme sind 500^{mm} lang; die Laufgewichte *p* bestehen einfach aus zwei Korken, um welche Eisendraht gewickelt ist. Diese Gabel, an der Handhabe *m* gehalten, ergab, wenn die Laufgewichte möglichst vorn standen, ein *T* gleich 39 und bei der entgegengesetzten Stellung der Laufgewichte ein *T* gleich 25; eine andere ähnliche Drahtgabel machte viel raschere Schwingungen und bestimmte ich mit Beachtung der Schwingungscuren, indem ich die Hand mit der Gabel, während der vorn glänzend gemachte Querdraht *c* horizontal schwang, vertical auf- und nieder bewegte, und die Schwingungscure 1 : 3 zu erhalten suchte, das Tempo der Handbewegung gleich $T' = 33$, mithin das der Gabel gleich $T = 11$.

Wendet man nun eine solche Gabel an, so wird man im Stande seyn eine große Zahl von Schwingungsfiguren herauszubringen. Will man hierbei eine Erregung von einem Punkte aus einleiten, also z. B. bei einer gleichseitigen Dreiecksmembran die Mitte derselben erschüttern, so hebt man die Membran mit der linken Hand aus der

Flüss
gabel
Kork
gesta
fen v
einle
an d
Rech
einer
wird
figur
zen l
bei d
flex
kann
doch
vor f
1
Mem
sehr
man
gleich
keit
zieht
kurz
telba
Gan
sicht
Han
bedi
in h
man
ober
mei
von
keit

Flüssigkeit ab, schlägt mit der rechten Hand die Drahtgabel an und hält diese, während sie schwingt, mit dem Kork *g* an die Mitte der Membran. Will man bei bestimmt gestalteten Membranen z. B. längeren rechteckigen Streifen von einem Ende aus eine geradlinige Erschütterung einlenken, so hält man den Draht *c* Fig. 6, Taf. II nahe an das Ende der Membran parallel zur kurzen Seite des Rechtecks und man wird finden, wie die Membran mit einer Reihe von Wellenbergen und Thälern durchzogen wird, d. h. genauer geredet: es wird eine Schwingungsfigur mit mehreren geradlinigen Knoten parallel der kurzen Rechtecksseite zu Stande kommen. Läßt man hierbei die Membran von der Sonne bescheinen und den Reflex auf einer gegenüber stehenden Wand erzeugen, so kann man die ganze Erscheinung auch objectiv machen, doch gehört hierzu, daß die Membran sonst möglichst vor Schwankungen bewahrt bleibt.

12. Was die Erzeugung solcher langen rechteckigen Membranstreifen anlangt, so bemerke ich, daß dieselben in sehr bedeutender Länge erzeugt werden können, wenn man zwei Handhaben *A* und *A'* Fig. 8, Taf. II durch zwei gleichlange Fäden *F* verbindet, das Ganze in die Flüssigkeit eintaucht und vorsichtig dann die Handhaben herauszieht. Die Spannung der Lamelle wird die Fäden schon eine kurze Strecke von den Handhaben abgerechnet zur unmittelbaren Vereinigung bringen; die Trennung der Fäden im Ganzen findet statt, sobald man die beiden Handhaben vorsichtig von einander entfernt und sich zum Halten der einen Handhabe, wenn der Streifen zu lang wird, eines Gehilfen bedient. Am vortheilhaftesten ist es hierbei, die Membran in horizontaler Lage zum Entstehen zu bringen; denn läßt man sie in verticaler Richtung sich bilden, so wird das obere Ende leicht zu dünn und die Membran reißt wohl meist zu früh. Ich habe auf diese Weise Membranstreifen von 5 Ctm. Breite und drei Meter Länge ohne Schwierigkeit erhalten und würde die Vergrößerung der Länge

wohl noch viel weiter getrieben werden können, aber schon bei drei Meter Länge ist der Zug, welcher beiderseits an den Handhaben, um die Fäden in eine parallele Lage zu bringen, ausgeübt werden muß, ein bedeutender. Die Fäden wählt man bei solchen Längen nicht zu dünn, denn es muß immerhin für das Zustandekommen der Membran die nöthige Flüssigkeit vorhanden seyn.

13. Eine *dritte* Methode Flüssigkeitsmembranen in Transversalbewegungen zu versetzen, besteht in der Anwendung eines Streichstäbchens, das man senkrecht auf eine bestimmte Stelle des Drahtgestells aufkittet und mit nassen Fingern austreicht. Mehrfach wird man aber auch dasselbe erreichen, wenn man eine Seite des Drahtgestells unmittelbar durch Klopfen mit den Fingern in Schwingung versetzt.

Hierbei wird man namentlich auch noch eine Erscheinung beobachten können, welche bei näherem Verfolg vielleicht ein noch weiteres Mittel zur genaueren Bestimmung der Schwingungszahl bei solchen schwingenden Membranen abgeben kann. Da man nämlich in den Membranen die Umgegend sich abspiegeln sieht, so wird, wenn man einen Draht oder einen Faden in bestimmter (horizontaler) Lage über eine Membran spannt, das Spiegelbild des Fadens, falls Wellen auf der Membran sich einstellen, ebenfalls solche Wellen zeigen, aus deren Zahl auf die der Membran geschlossen werden kann. Auch die Drahttheile des Rahmens zeigen schon beim Reflex diese Wellen.

14. Zum Schlusse erlaube ich mir noch darauf aufmerksam zu machen, daß die Membranen vielfache Anwendung und Beachtung finden können, wo es sich um den Widerstand der Luft handelt. Denn bringt man z. B. eine Membran in ein System hinein, welches eine Pendelbewegung oder Rotationsbewegung machen soll, so kann dies erstens mit der größten Leichtigkeit geschehen, denn ein bloßes Eintauchen des Systems in Seifenwasser genügt; zweitens: dies Hinzufügen der Membran wird in

sehr
die
nicht
in B
Bew
ment
mach

M

V.

Sei
Bild
stim
Ver
auf
trum
liche
erre
Mon
Auf
hoff
dem
Rot

und
stoff
phot
erhö
Rich

sehr vielen Fällen wegen der geringen Masse der Membran die Masse des in Bewegung zu setzenden Systems gar nicht verändern; drittens: ist das System incl. Membran in Bewegung, so kann diese sofort in jedem Momente der Bewegung zerstört werden und wird sich von diesem Momente an der Wegfall des Luftwiderstandes bemerklich machen.

Marburg am 17. Juni 1876.

**V. Ueber die Photographie der weniger brechbaren
Theile des Sonnenspectrums;
von H. C. Vogel und O. Lohse.**

Seit längerer Zeit mit der Anfertigung photographischer Bilder des Sonnenspectrums behufs genauer Lagenbestimmung der Linien beschäftigt, glaubten wir uns an Versuchen betheiligen zu müssen, die neuerdings in Bezug auf die Wirkung der weniger brechbaren Theile des Spectrums, der gelben und rothen Strahlen, auf lichtempfindliche Substanzen angestellt worden sind. Insbesondere erregte eine vorläufige Notiz des Capt. Abney in den *Monthly Notices* (Vol. XXXVI, No. 5; März 1876) unsere Aufmerksamkeit dadurch, daß in derselben in ziemlich hoffnungsvoller Weise die Möglichkeit ausgesprochen war, dem Auge unsichtbare Theile des Spectrums jenseits des Roth, mit Hülfe der Photographie sichtbar zu machen.

Während Prof. H. W. Vogel, Capt. Watherhouse und Andere bemüht gewesen sind, durch Zusatz von Farbstoffen (Naphtalinroth, Rosanilin), die Empfindlichkeit der photographischen Schichten für gelbes und rothes Licht zu erhöhen, hat Capt. Abney eine Beobachtung gemacht, deren Richtigkeit sich schon aus den jetzt vielfach gebrauchten

neueren photographischen Methoden ergibt, nämlich, daß gewisse Zusätze von organischer Materie (Harze, Balsame) zu den photographischen Präparaten, in noch viel höherem und vollkommenerem Grade geeignet sind die Empfindlichkeit für gelbes und rothes Licht zu steigern. Wir begaben uns sofort daran, mit einer großen Reihe von Kohlenhydraten hierauf bezügliche Versuche anzustellen, welche auch in sofern mit Erfolg gekrönt erschienen, als wir sehr bald Lichtwirkungen im Roth erhielten und bei verhältnißmäßig kurzer Exposition mit Hilfe unseres Apparats¹⁾ eigenthümliche Lichtwirkungen, die sich weit über *B* hinaus erstreckten, kenntlich wurden. Auffallender Weise zeigten sich hinter *B* keine dunklen (im Negativ hellen) Absorptionslinien, sondern im Gegentheil ungefähr in dem Theile des Spectrums, wo sich *A* befinden sollte, ein schmales Maximum der Lichtwirkung. Auch noch im Ultraroth ließen sich verschiedene Abschattirungen parallel den Fraunhofer'schen Linien erkennen.

Eine öftere Wiederholung der Versuche führte zu ganz

- 1) Der Apparat besteht aus einer langen Camera mit einem Objectiv von 1,5 Meter Brennweite, und einem Prisma von Crown Glas mit 60° brechendem Winkel. Die Collimatorlinse hat 60^{cm} Brennweite bei 40^{mm} Oeffnung. Vor dem Spalt ist eine Concentrationslinse angebracht von 63^{mm} Oeffnung. Das Sonnenlicht wird in den Apparat mit Hilfe eines Heliostaten geleitet, der mit einem Silberspiegel versehen ist. Nicht mit Rücksicht auf die mitgetheilten Versuche, welche uns nur vorübergehend beschäftigen, sondern zu anderen Zwecken sind alle optischen Theile unseres Spectralapparats aus Bergkrystall gefertigt. Statt des Bergkrystall-Prismas verwandten wir, wie bereits gesagt, ein solches von Crown Glas. Alle Theile des Apparates sind auf das sorgfältigste, in Bezug auf ihren lichtdichten Verschluss geprüft worden, und es kann nur solches Licht, welches durch das Prisma gegangen ist, die Platte treffen. Außerdem wurde noch kurz vor der lichtempfindlichen Platte ein Diaphragma aufgestellt, welches die blauen, grünen und gelben Theile des Spectrums abblendete, da wir gefunden hatten, daß bei einer Exposition von 20 bis 30 Minuten, wie sie die rothen Strahlen erfordern, von den besser wirkenden Theilen des Spectrums, welche stark überexponirt sind, eine Irradiation ausgeht, welche unter Umständen bis über Roth hinaus sich erstrecken kann.

ähnlichen Resultaten und es erscheint uns im Interesse anderer Beobachter, welche möglicherweise auch derartige Lichtwirkungen im Ultraroth erhalten haben, nicht unwichtig eine getreue Copie des negativen Bildes, was wir von der betreffenden Gegend des Spectrums erhielten, durch beistehende Zeichnung zu geben. Sehr auffallend mußte



es erscheinen, daß es uns nicht gelingen wollte den Absorptionsstreifen *A* auf den Photographien wahrzunehmen, trotzdem, daß eine photographische Wirkung der umliegenden Farbe vorhanden war und *A* mit einem Ocular betrachtet, zumal bei Anwendung eines rothen Glases, mit großer Deutlichkeit hervortrat. Die Vermuthung, daß hier störende Reflexe innerhalb des Prismas möglicherweise jene eigenthümlichen Lichtwirkungen hervorgebracht hätten, lag nahe und wir beschlossen daher nur rothes Licht dem Apparate zuzuführen, indem wir vor dem Spalte ein dunkelroth gefärbtes Ueberfangsglas aufstellten, welches sich als fast ganz undurchlässig für Blau, Grün und Gelb erwiesen hatte und nur Orange und Roth durchließ.

Obgleich wir befürchteten, daß auch diejenigen Theile des Spectrums, auf welche es uns besonders ankam, zu stark geschwächt werden würden, um noch einen Eindruck auf der photographischen Platte zu erhalten, wurden doch schon durch den ersten Versuch unsere Befürchtungen gehoben, indem der rothe Theil fast ganz in derselben Intensität, wie ohne rothes Glas, bei der Entwicklung der Platte zum Vorschein kam. Diese und die folgenden Platten, welche wir anfertigten, ließen die Linien *C*, *B*, *a* in vorzüglicher Weise erkennen und *A* erschien auf dem Negativ als helle breite Bande. Die Licht-Wirkung

erstreckte sich auf den Platten nur wenig über *A* hinaus und reichte weiter als man sehen kann.

Es scheint aus diesen Versuchen mit großer Sicherheit hervorzugehen, daß die Lichtwirkungen, welche wir vor Anwendung des rothen Glases im Ultraroth erhalten hatten, lediglich auf Reflexion innerhalb des Prismas zurückzuführen sind, und zwar von solchen Strahlen, die photographisch besonders wirken. Daß eine störende Mischung von Farben bei unseren Spectralapparaten im äußersten Roth stattfindet, erkennt man ja bereits mit dem Auge und hilft dem Uebelstande durch rothe Gläser ab.

Die Hoffnung durch ungewöhnlich lange Expositionen doch noch einige Theile jenseits des sichtbaren rothen Theiles des Spectrums zu erhalten, ist leider bis jetzt nicht realisirt worden.

Als empfindliche Platten für beliebig lange Expositionen haben wir Emulsionstrocken-Platten verwandt, deren Empfindlichkeit für Roth durch Zusatz von Harzen zu steigern beabsichtigt wurde. Solche Platten gaben mit Anwendung des rothen Glases vor dem Spalt, nach einer Belichtung von 30 bis 40 Minuten, Bilder, auf welchen *A* und die umliegenden Theile des Spectrums schwach zu erkennen waren. Platten, die 3 bis 4 Stunden exponirt worden waren, zeigten nicht viel mehr, nur erschien *A* sehr deutlich und die intensivere Lichtwirkung der umliegenden Theile erstreckte sich etwas weiter über *A* hinaus, dort ganz allmählig schwächer und endlich ganz unmerklich werdend¹⁾. Der Annahme, daß vielleicht das angewandte rothe Glas die ultrarothenen Strahlen stark absorbire, dürfte sehr geringe Wahrscheinlichkeit zukommen, doch sollen die Versuche noch nach dieser Richtung hin weiter fortgeführt werden.

- 1) Es kann wohl als selbstverständlich angenommen werden, daß wir bei allen diesen Versuchen, wo es uns nicht darauf ankam möglichst detaillirte Photographien zu erhalten, den Spalt am Spectroskop meist sehr weit geöffnet haben, so daß nur noch die intensivsten Absorptions-Linien zu erkennen waren.

W
sions-
und d
Spectr
streuun
W
bisher
1)
Trocke
trums
2)
im Ro
Region
Photog
Weise
Be

VI.

Zuglei

Bei C
sche C
gezeig
Induct
Frage
von H
erhobe
bereite

1) Ma
im

Wir haben die trocknen mit Harzen präparirten Emulsions-Platten auch noch auf Gelb und Grün angewandt und dieselben sehr geeignet gefunden diese Theile des Spectrums, selbst bei Anwendung recht starker Zerstreuung, zu fixiren.

Wir glauben folgende Sätze als das Resultat unserer bisherigen Untersuchungen hinstellen zu können:

1) Mit Hülfe der von uns angewandten Emulsions-Trockenplatten lassen sich alle Theile des sichtbaren Spectrums bis zum äußersten Roth hin photographiren.

2) Bei der enormen Abnahme der chemischen Wirkung im Roth¹⁾, scheint es indeß kaum wahrscheinlich, weitere Regionen des Sonnenspectrums jenseits von A mit Hülfe der Photographie sichtbar zu machen, wie das in so ausgedehnter Weise im Ultraviolett möglich geworden ist.

Berlin, 18. Mai 1876.

VI. Ueber die Anzahl der elektrischen Materien; von C. Neumann in Leipzig.

Zugleich als Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. E. Edlund
(diese Annalen Bd. 156, S. 590 und Bd. 157, S. 630).

Bei Gelegenheit meines Aufsatzes über das W. Weber'sche Gesetz (Pogg. Annalen, Bd. 155, S. 211) habe ich gezeigt, daß die Thatsachen der sogenannten *unipolaren Induction* zu einer gewissen Entscheidung führen über die Frage nach der Anzahl der elektrischen Materien. Die von Herrn Prof. E. Edlund gegen diese Betrachtungen erhobenen Angriffe (Pogg. Annal. Bd. 156, S. 590) sind bereits von W. Weber discutirt und als unhaltbar zurück-

1) Man kann ungefähr für die Verhältnisse der Wirkungen im Blau und im äußersten Roth bei A die Zahlen 1:1000 annehmen.

gewiesen worden (Pogg. Ann. Bd. 157, S. 146). Auch hat Herr Edlund hierauf bereits eingeräumt, daß er sich — wenigstens theilweise — *geirrt* habe, und die Schuld seines Irrthums einem „verführerischen Fehler“ aufgebürdet, der in den beiden Auflagen des Wiedemann'schen Werkes sich vorfinde (Pogg. Annalen, Bd. 157, S. 630).

Wie dem auch sey — jedenfalls geht aus den Angriffen des Herrn Edlund deutlich hervor, daß es nicht überflüssig seyn wird, meine damaligen Betrachtungen in etwas *größerer Ausführlichkeit* von Neuem darzulegen.

§. 1.

Die gewöhnlichen Vorstellungen über die unipolare Induction.

Die Erfahrung lehrt, daß, wenn eine *geschlossene* stillliegende Leitungsbahn B sich in der Nähe eines um seine Axe rotirenden Magnets befindet, kein Inductionsstrom in der Leitungsbahn entsteht. Die Ursache ist nach der *gewöhnlichen Vorstellungsweise* die, daß der rotirende Magnet in dem einen Theil B , der geschlossenen Leitungsbahn eine elektromotorische Kraft hervorruft, welche mit der in dem übrigen Theile B , der Leitungsbahn hervorgerufenen *entgegengesetzt* ist, so daß beide zusammengenommen sich aufheben.

Denkt man sich nun aber den Bahntheil B , mit dem rotirenden Magneten verbunden, so wird in B , *keine* elektromotorische Kraft inducirt werden, sondern nur noch in B . Sind daher bei diesem Versuch die Anordnungen von solcher Art, daß B , ungeachtet seiner Rotation mit dem stillstehenden Bahntheil B , fortwährend in leitender Berührung bleibt, so wird in der Leitung ein gewisser Strom entstehen auf Grund der in B inducirten elektromotorischen Kraft ¹⁾. Dieser Strom ist proportional der Winkelgeschwindigkeit des Magneten; und Gleiches gilt daher auch von der in B inducirten elektromotorischen Kraft.

1) Ich habe absichtlich bei diesen Expositionen den Worten des Hrn. Edlund mich möglichst angeschlossen.

Di
polare
Haupt
samme
tungs
Stücke
Stück
zwei
den
diese
unabh
griffen
metris
Rede
drücke

(1)

(2)

Es

Sätze
Inducti
in dies
Einklan
diese S
Widers
chungen
seyn, a

1) Dies
gesp
Vors
obach
lund
selbe

Dies sind die *gewöhnlichen Vorstellungen* über die unipolare Induction. Wir können dieselben übrigens, ihrem Hauptinhalt nach, etwas bequemer und übersichtlicher zusammenfassen unter Anwendung einer geschlossenen Leitungsbahn, die nicht aus zwei gegeneinander beweglichen Stücken besteht, sondern vielmehr aus einem einzigen Stück von unveränderlicher Gestalt. Wir haben alsdann zwei *starre Körper*: die geschlossene Leitungsbahn und den cylindrischen Stahlmagneten. Denken wir uns nun diese starren Körper mit verschiedenen und von einander unabhängigen Winkelgeschwindigkeiten in Rotation begriffen um ein und dieselbe Axe, und zwar um die geometrische Axe des Magneten, so können wir über die in Rede stehende Vorstellungen uns folgendermaßen ausdrücken.

- (1) *Die vom Magnet in der ganzen Leitung inducirte elektromotorische Kraft ist stets Null, wie beschaffen jene Winkelgeschwindigkeiten auch seyn mögen.*
- (2) *Die vom Magnet in einem gegebenen Theile der Leitungsbahn inducirte elektromotorische Kraft ist proportional der Differenz der beiden Winkelgeschwindigkeiten, also z. B. Null, wenn dieselben einander gleich sind.*

Es dürfte wohl kein Zweifel stattfinden, daß diese Sätze die *gewöhnlichen Vorstellungen* über die unipolare Induction in correcter Weise ausdrücken; und ich glaube in dieser Beziehung auch mit Herrn Edlund in vollem Einklang zu seyn. Herr Edlund hat nun aber behauptet¹⁾, diese Sätze oder Vorstellungen seyen *unrichtig*, weil sie in Widerspruch ständen mit den experimentellen Untersuchungen von Plücker. Demgemäß mag es mir gestattet seyn, auf diese Untersuchungen näher einzugehen.

- 1) Diese Behauptung hat Hr. Edlund in seinem ersten Aufsatz ausgesprochen (Pogg. Ann. Bd. 156, S. 592); denn er sagt dort: *diese Vorstellung aber kann nicht richtig seyn, weil sie der directen Beobachtung widerspricht.* Auch läßt der zweite Aufsatz des Hrn. Edlund (Pogg. Ann. Bd. 157, S. 630) nicht erkennen, in wie weit derselbe seine Meinung inzwischen geändert habe.

§. 2.

Die Plücker'schen Experimente (Pogg. Ann. Bd. 37, S. 352).

Ein cylindrischer Stahlmagnet M sey umgeben von einer kupfernen Hülle B_1 , welche die Form eines Hutes besitzt, nämlich aus einem cylindrischen Mantel besteht, der auf der einen Seite durch einen kreisförmigen Deckel geschlossen ist. Außerdem sey ein linearer Leiter B_2 gegeben, dessen Enden die Mitte des Cylindermantels und die Mitte des Deckels leitend berühren. Alsdann bilden B_1 und B_2 zusammengenommen eine *geschlossene* Leitung, welche $B_1 + B_2$ oder kürzer B heißen mag.

Bei den Plücker'schen Versuchen waren der Magnet M und die Hülle B_1 von einander unabhängig mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten drehbar um ihre gemeinschaftliche geometrische Axe; und der größeren Allgemeinheit halber wollen wir annehmen, daß um dieselbe Axe auch B_2 drehbar sey. Alsdann wird die durch den Magneten M in der Leitung B_2 inducirte elektromotorische Kraft F abhängig seyn von den drei Winkelgeschwindigkeiten α , β_1 und β_2 , mit welchem M , B_1 und B_2 um jene Axe rotiren; was angedeutet seyn mag durch die Formel:

$$(3) \quad F = F(\alpha, \beta_1, \beta_2).$$

Diese Kraft besteht offenbar aus zwei Theilen, aus einem, welcher von M in B_1 und aus einem zweiten, welcher von M in B_2 inducirt wird; diese Theile sind, nach (2), respective proportional mit $\alpha - \beta_1$ und $\alpha - \beta_2$; und wir erhalten also:

$$(4) \quad F(\alpha, \beta_1, \beta_2) = (\alpha - \beta_1) C + (\alpha - \beta_2) D,$$

wo C , D gewisse dem Apparat eigenthümliche Constanten vorstellen.

Nun muß aber, nach (1), $F = 0$ werden, sobald man M rotiren, hingegen B_1 , B_2 stillstehen läßt, d. h. es muß die Gleichung stattfinden:

$$F(\alpha, 0, 0) = 0.$$

Hieraus folgt mit Rücksicht auf (4):

$$\alpha C + \alpha D = 0,$$

d. i.

mithin

Durch
allgem

(5)

Die in
also v
dem i
allgem

(6)

Die
Plück
ebenso
Special
(Pogg.wo Ω
ist β_2
drei üb
lich wi
selben V
Angabe1) Hr.
aus
herv
Poggen

d. i.

$$C + D = 0,$$

mithin:

$$D = -C.$$

Durch Substitution dieses Werthes von D gewinnt unsere allgemeine Formel (4) folgendes Aussehen:

$$(5) \quad F(\alpha, \beta, \beta_u) = (\beta_u - \beta) C.$$

Die in der Leitung B inducirte elektromotorische Kraft ist also *völlig unabhängig von α* . Gleiches gilt natürlich von dem inducirten Strom; und wir gelangen daher zu dem allgemeinen Satz:

- (6) *Der durch den Magneten in der Leitung B inducirte Strom ist proportional der Differenz derjenigen Winkelgeschwindigkeiten, mit welchen die beiden Theile von B rotiren, hingegen unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit des Magneten. Die Stärke jenes Stromes ist also ein und dieselbe, — gleichviel ob der Magnet stillsteht oder nach dieser oder jener Seite sich dreht.*

Diesem allgemeinen Satz subordiniren sich die von Plücker erhaltenen experimentellen Ergebnisse, und ebenso auch die von Hrn. Edlund hervorgehobenen vier Specialfälle. Diese Specialfälle sind nämlich folgende (Pogg. Ann. Bd. 157, S. 631):

Erster Fall: $\alpha = \Omega, \beta = \Omega, \beta_u = \Omega;$

Zweiter Fall: $\alpha = 0, \beta = \Omega, \beta_u = 0;$

Dritter Fall: $\alpha = \Omega, \beta = \Omega, \beta_u = 0;$

Vierter Fall: $\alpha = -\Omega, \beta = \Omega, \beta_u = 0;$

wo Ω eine beliebige Gröfse bezeichnet. Im ersten Fall ist $\beta_u - \beta = 0$, folglich nach (5) auch $F = 0$. In den drei übrigen Fällen ist durchweg: $\beta_u - \beta = -\Omega$; folglich wird in diesen drei übrigen Fällen auch F ein und denselben Werth haben; was in Einklang steht mit Edlund's Angaben ¹⁾.

1) Hr. Edlund sagt in seinem Aufsatz (Pogg. Ann. Bd. 157, S. 631), aus den erwähnten vier Fällen gehe als *experimentelle Thatsache* hervor:

Entgegen der Ansicht des Hrn. Edlund gelangen wir also zu dem Resultat, *dass die Plücker'schen Untersuchungen kein Argument enthalten gegen die gewöhnlichen Vorstellungen (1), (2), sondern nur dazu dienen können, diese Vorstellungen noch mehr zu befestigen.*

§. 3.

Ueber die Anzahl der elektrischen Materien.

Wollen wir die elektromotorische Einwirkung eines um seine geometrische Axe drehbaren cylindrischen Stahlmagneten auf ein *fest aufgestelltes* lineares Leiterelement Ds näher angeben, so haben wir [vergl. den Satz (2)] zwei Fälle zu unterscheiden:

- (7a) *Erster Fall: Der Magnet steht still. — Alsdann ist die von ihm in Ds inducirte elektromotorische Kraft stets gleich Null.*
- (7b) *Zweiter Fall: Der Magnet rotirt. — Alsdann wird die von ihm in Ds inducirte elektromotorische Kraft einen Werth besitzen, der (bei geeigneter Aufstellung des Elementes Ds) von Null verschieden ist.*

dass die Rotation des Magnets keinen Einfluss auf die Richtung und Größe des Inductionstromes ausübt.

In solcher Kürze ausgesprochen, kann dieser Satz leicht zu Irrthümern führen, nämlich die Vermuthung erwecken, als solle durch denselben den gewöhnlichen Vorstellungen (1), (2), nach welchen der eigentliche Grund der Induction in der *relativen Bewegung* besteht, widersprochen werden. Dies indessen behaupten zu wollen, wird wohl schwerlich Hrn. Edlund's Absicht gewesen seyn.

Jedenfalls geht aus den Betrachtungen des vorliegenden §. deutlich hervor, wie die Dinge sich eigentlich verhalten: Der Magnet M inducirt in B , eine elektromotorische Kraft, welche abhängig ist von der *relativen Bewegung*, nämlich von der Differenz $\alpha - \beta$. Ebenso inducirt er in B'' eine von der *relativen Bewegung* abhängende Kraft, welche abhängt von der Differenz $\alpha - \beta''$. Bei der Addition dieser beiden Kräfte heben sich aber diejenigen Theile fort, welche von α abhängen; und man gelangt in dieser Weise zu dem angeführten Satz (6).

Man
dann no
Stahlma
lichem I
förmigen
kreisförm
geometr
seiner E
sen Me
durchflo
Wirkung
element

(8a) E

d

g

(8b) Z

d

e

d

Soleh
zu den
und Beu
existiren
einige d
weit die

Er s
trischen
welche n
dahinflie
Anschau
vergegen
Beiwerk
der App
erstens
element
stehende

Man wird schwerlich bezweifeln, daß diese Sätze auch dann noch gültig bleiben, wenn man den cylindrischen Stahlmagneten durch ein cylindrisches Solenoid (von endlichem Durchmesser) respective durch einen einzelnen kreisförmigen Stromring ersetzt. Denken wir uns also einen kreisförmigen Metallring, welcher drehbar ist um seine geometrische Axe (d. i. um die in seinem Mittelpunkt auf seiner Ebene errichtete Normale), und denken wir uns diesen Metallring von einem constanten elektrischen Strom durchflossen, so werden hinsichtlich der elektromotorischen Wirkung dieses Ringes auf ein *fest aufgestelltes* Leiterelement Ds wiederum zwei Fälle zu unterscheiden seyn.

(8a) *Erster Fall: Der Ring steht still. — Alsdann ist die von ihm in Ds inducirte elektromotorische Kraft gleich Null.*

(8b) *Zweiter Fall: Der Ring rotirt. — Alsdann wird die von ihm in Ds inducirte elektromotorische Kraft einen Werth besitzen, der (bei geeigneter Aufstellung des Elementes Ds) von Null verschieden ist.*

Solches vorangeschickt, wollen wir uns nun hinwenden zu den verschiedenen Ansichten, welche über die *Anzahl* und *Beweglichkeit* der elektrischen Materien heut zu Tage existiren. Wir wollen diese Ansichten oder wenigstens einige derselben durchmustern, und untersuchen, in wie weit dieselben mit dem Satze (8a, b) vereinbar sind.

Erste Anschauungsweise: Die Wirkungen des elektrischen Stromes rühren her von einer einzigen Materie η , welche mit einer gewissen Geschwindigkeit in der Strombahn dahinfließt. — Wenn wir unter Zugrundelegung dieser Anschauungsweise die beiden Fälle (8a, b) uns von Neuem vergegenwärtigen, unter Abscheidung alles überflüssigen Beiwerks, so sehen wir im Raume des Zimmers (in welchem der Apparat aufgestellt ist) nur Zweierlei vor uns, nämlich erstens das in diesem Raum *unbeweglich aufgestellte* Leiterelement Ds , und zweitens einen aus jener Materie η bestehenden kreisförmigen Ring, der mit einer gewissen

Winkelgeschwindigkeit um seine geometrische Axe rotirt; diese Winkelgeschwindigkeit ist

$$= \frac{v}{r} \text{ im Falle (8a),}$$

$$\text{und} = \Omega + \frac{v}{r} \text{ im Falle (8b),}$$

wenn nämlich v die Strömungsgeschwindigkeit der Materie η in ihrer Strombahn, r den Radius dieser Bahn, und Ω die Winkelgeschwindigkeiten der Bahn bezeichnet.

Offenbar sind $\frac{v}{r}$ und $\Omega + \frac{v}{r}$ Größen von *unbestimmtem* Werth; denn wir können v beliebig ändern, indem wir stärkere oder schwächere Ströme anwenden, und andererseits auch Ω ändern, indem wir der Strombahn (d. i. dem Metallringe) eine grössere oder geringere Winkelgeschwindigkeit zuertheilen. Nehmen wir uns also die Mühe, den Satz (8a, b) unter Zugrundelegung der augenblicklich adoptirten Anschauungsweise von Neuem zu wiederholen, so haben wir zu sagen:

Rotirt ein aus der Materie η bestehender kreisförmiger Ring um seine geometrische Axe mit der *beliebigen* Winkelgeschwindigkeit $\frac{v}{r}$, so ist seine elektromotorische Einwirkung auf das Element Ds stets gleich *Null*; rotirt hingegen der Ring mit der ebenfalls ganz *beliebigen* Winkelgeschwindigkeit $\Omega + \frac{v}{r}$, so hat jene elektromotorische Einwirkung einen Werth, welcher (bei geeigneter Aufstellung des Elementes Ds) *von Null verschieden* ist.

Dieser Satz ist offenbar absurd, folglich die von uns zu Grunde gelegte Anschauungsweise *unhaltbar*.

Zweite Anschauungsweise: Die Wirkungen des elektrischen Stromes rühren her von zwei Materien η , η' , welche in der Strombahn mit gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzten Richtungen fließen. — Vergewärtigen wir uns, unter Zugrundelegung dieser Anschauungsweise, den Inhalt des Satzes (8a, b) indem wir dabei wiederum alles

Ueber
Zimme
gestell
den M
mit v
meins
geschw

wo v,
mühen
legung
Neuem

kn
tr

k

to

ne

so

st

ei

Ein

daher

gelegte

So

den Ri

Kräfte

(a)

wo ω ,

und A ,

Ueberflüssige abscheiden, so sehen wir im Raume des Zimmers drei Dinge vor uns, nämlich erstens das fest aufgestellte Element Ds , und außerdem zwei respective aus den Materien η und η' bestehende kreisförmige Ringe, die mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten um ihre gemeinschaftliche geometrische Axe rotiren; diese Winkelgeschwindigkeiten sind

$$\frac{v}{r} \text{ und } -\frac{v}{r} \text{ im Falle (8a),}$$

$$\Omega + \frac{v}{r} \text{ und } \Omega - \frac{v}{r} \text{ im Falle (8b),}$$

wo v , r , Ω analoge Bedeutungen haben, wie vorhin. Bemühen wir uns wiederum den Satz (8a, b), unter Zugrundelegung der gegenwärtig adoptirten Anschauungsweise, von Neuem zu wiederholen, so ist zu sagen:

Rotiren die aus den Materien η und η' bestehenden kreisförmigen Ringe um ihre gemeinschaftliche geometrische Axe mit ganz *beliebigen* Winkelgeschwindigkeiten $(\Omega + \frac{v}{r} \text{ und } \Omega - \frac{v}{r})$, so hat ihre elektromotorische Einwirkung auf das Element Ds (bei geeigneter Aufstellung des letzteren) einen von Null verschiedenen Werth. Hingegen wird diese Wirkung *stets Null* seyn, sobald jene Winkelgeschwindigkeiten einander *entgegengesetzt* $(\frac{v}{r} \text{ und } -\frac{v}{r})$ sind.

Ein solcher Satz hat nichts Absurdes; und es entspringt daher aus demselben kein Argument gegen die zu Grunde gelegte Anschauungsweise.

So könnte man z. B. sich vorstellen, die von den beiden Ringen (η) und (η') in Ds inducirten elektromotorischen Kräfte f und f' wären von der Form:

$$\begin{aligned} f &= A + B\omega + C\omega^2, \\ f' &= A' + B'\omega' + C'\omega'^2, \end{aligned} \quad (\alpha)$$

wo ω , ω' die Winkelgeschwindigkeiten der beiden Ringe, und A , B , C , A' , B' , C' Constanten sind. Alsdann ergibt

sich für den Specialfall *entgegengesetzter* Winkelgeschwindigkeiten ($\omega' = -\omega$):

$$f = A + B\omega + C\omega^2,$$

$$f' = A' - B'\omega + C'\omega^2;$$

Für diesen Specialfall aber soll $f + f' = 0$ seyn. Hieraus folgt:

$$A' = -A, \quad B' = +B, \quad C' = -C;$$

wodurch die Formeln (α) übergehen in:

$$(\beta) \quad \begin{aligned} f &= A + B\omega + C\omega^2, \\ f' &= -A + B\omega' - C\omega'^2. \end{aligned}$$

Dritte Anschauungsweise: Die Wirkungen des elektrischen Stromes rühren her von zwei Materien η , η' , von denen aber nur die eine in Strömung begriffen, die andere mit der Strombahn unbeweglich verbunden ist. — Bei Zugrundelegung dieser Anschauungsweise sehen wir im Raume des Zimmers drei Dinge vor uns, nämlich erstens das *fest aufgestellte* Element Ds , und außerdem zwei respective aus den Materien η und η' bestehende kreisförmige Ringe, welche um ihre gemeinschaftliche geometrische Axe mit verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten rotiren; diese Winkelgeschwindigkeiten sind

$$0 \text{ und } \frac{v}{r} \text{ im Falle (8 a),}$$

$$\Omega \text{ und } \Omega + \frac{v}{r} \text{ im Falle (8 b),}$$

wenn wiederum v , r , Ω analoge Bedeutungen haben, wie früher. Wollen wir also den Satz (8 a, b) unter Zugrundelegung der gegenwärtigen Anschauungsweise von Neuem wiederholen, so haben wir zu sagen:

Rotiren die aus den Materien η und η' bestehenden kreisförmigen Ringe um ihre gemeinschaftliche geometrische Axe mit *beliebigen* Winkelgeschwindigkeiten (Ω und $\Omega + \frac{v}{r}$), so hat ihre elektromotorische Einwirkung auf das Element Ds (bei passender Aufstellung des letztern) einen von Null verschiedenen Werth. Hingegen wird diese Einwirkung *stets Null* seyn, wenn

von den beiden Ringen nur *einer* rotirt, der andere aber stillsteht.

An und für sich würde ein solcher Satz nichts Ungereimtes enthalten; und es würde also aus demselben kein Argument gegen die zu Grunde gelegte Anschauungsweise zu entnehmen seyn.

So könnte man z. B. den beiden Elektricitäten *specifisch verschiedene* Wirkungen zuschreiben, und sich vorstellen daß die elektromotorischen Kräfte f und f' , welche die mit den Winkelgeschwindigkeiten ω und ω' rotirenden Ringe (η) und (η') im Element Ds induciren, die Werthe hätten:

$$f = -A, \text{ (also unabhängig von } \omega),$$

$$f' = +A + B\omega' + C\omega'^2,$$

wo A, B, C constant sind. Alsdann würde die *ganze* in Ds inducirte elektromotorische Kraft den Werth haben:

$$f + f' = B\omega' + C\omega'^2,$$

und es würde also diese Summe $f + f'$ in der That $= 0$ seyn, sobald $\omega' = 0$, d. i. sobald der Ring (η') still steht, während (η) in beliebiger Rotation begriffen ist.

Resultat: — Ich kann das Resultat dieser Betrachtungen genau ebenso wie in meinem früheren Aufsatz (Pogg. Annal. Bd. 155, S. 229), folgendermaßen ausdrücken:

- (9) *Ist überhaupt die Vorstellung richtig, daß die Wirkungen des elektrischen Stromes irgend welchen Materien zuzuschreiben sind, die mit gewissen Geschwindigkeiten in der Strombahn dahinfließen, so sind, falls man einen offenbaren Conflict mit den experimentellen Thatsachen vermeiden will, mindestens zwei solche Materien anzunehmen.*

Allerdings ist das ein wenig zu viel behauptet. Denn ich bezeichne hier als *experimentelle Thatsachen* die früher angegebenen Sätze (1), (2); während doch strenge genommen diese Sätze nicht die experimentellen Thatsachen selber, sondern nur die durch dieselben in uns hervorgerufenen *Vorstellungen* repräsentiren.

§. 4.

Schlußbemerkungen.

Hr. Edlund hat (zu Gunsten der von ihm entwickelten Theorie) die Richtigkeit meiner Behauptung (9) zu widerlegen gesucht; — ohne indeß die dazu geeigneten Mittel anzuwenden.

Denn man kann jene Behauptung (9) offenbar nur dadurch erschüttern, daß man *entweder* meine Fundamentalsätze (1), (2) *oder* die von diesen zu jener Behauptung führenden Schlußfolgerungen angreift. Keines von beiden hat Edlund versucht.

Vielmehr hat Hr. Edlund bei seiner Opposition sich beschränkt auf eine Darlegung und Discussion der (wenig bekannten, übrigens sehr schätzbaren) Plücker'schen Experimente. Diese Plücker'schen Experimente aber sind weit entfernt, meine Betrachtungen zu widerlegen; vielmehr können dieselben (wie ich gezeigt habe) nur dazu dienen, das eigentliche Fundament meiner Betrachtungen, nämlich die Sätze (1), (2) noch mehr zu befestigen.

Wie dem auch sey — in *einem* Punkte habe ich Hrn. Edlund Recht zu geben, nämlich darin, daß meine Fundamentalsätze. (1), (2) nicht den Namen *experimentelle Thatsachen* verdienen, sondern *Vorstellungen* repräsentiren, welche durch solche Thatsachen erweckt aber nicht bewiesen sind; — wie solches bereits am Schluß des vorhergehenden §. von mir bemerkt wurde. Ich hoffe, daß diese Bemerkung geeignet seyn werde, um zwischen den Urtheilen des Hrn. Edlund und den meinigen eine bessere Uebereinstimmung herzustellen.

Leipzig, 8. Juli 1876.

Die
über
Mar
isom
Exist
star
Präp
nur
M
lung
fern
Vers
mehr
auch
chung
misch
schen
Der
ich
vorau
D
fender
F. C.
besch
nicht
N
25°
nur
1) Sc
2) An

VII. *Ueber Schwefelsäureanhydrid und über
ein neues Schwefelsäurehydrat;
von Rudolph Weber.*

Die erhebliche Abweichung der älteren Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Schwefelsäureanhydrids führt Marignac auf die verschiedenen Eigenschaften zweier isomerer Modificationen dieses Anhydrids zurück, deren Existenz er aus der Beobachtung schließt, daß frisch erstarrtes Schwefelsäureanhydrid leicht schmelzbar ist, ältere Präparate dagegen selbst beim Siedepunkte des Wassers nur langsam und unvollständig schmelzen.

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, bei der Darstellung des reinen Anhydrids die Feuchtigkeit vollständig fern zu halten, ist es wahrscheinlich, daß die früheren Versuche mit Präparaten ausgeführt worden sind, welche mehr oder weniger Hydrat enthielten, und es erklären sich auch, wie nachstehend erörtert werden soll, die Abweichungen mehrerer älterer Beobachtungen aus jenem Beigemische, welches schon bei geringen Mengen die physikalischen Eigenschaften des Anhydrids wesentlich beeinflusst. Der Darlegung der Ergebnisse dieser Untersuchung schicke ich eine kurze Uebersicht der bisherigen Beobachtungen voraus.

Die ersten, den Schmelzpunkt des Anhydrids betreffenden Angaben finden sich in den Mittheilungen von F. C. Vogel¹⁾ (1812) über die feste Schwefelsäure. Er beschreibt sie als eine asbestartige Masse, welche noch nicht bei 12–19° flüssig wird.

Nach Bussy's²⁾ Angaben erstarrt das Anhydrid unter 25° zu nadelförmigen, seidenglänzenden Krystallen, welche nur schwierig wieder geschmolzen werden können.

1) Schweigger's Journ. für Chemie u. Phys. Bd. 4, S. 123.

2) Ann. chim. et phys. T. 26, p. 411.

Nach Wach¹⁾ beginnt das sorgfältig bereitete Anhydrid erst beim Siedepunkte des Wassers langsam zu schmelzen und zeigt bei 62° das Ansehen durchfeuchteter Baumwolle. Er bemerkt hierbei zugleich, daß die Schmelzung nicht vollständig erfolge.

Nach Fischer's²⁾ Versuchen schmilzt das Anhydrid bei 22 bis 24° und siedet bei 52 bis 56°.

Berzelius³⁾ bemerkt in seinem Lehrbuche, das Anhydrid sei bei Temperaturen über 18° flüssig. Einmal erstarrt, könne es nicht ohne besondere Vorsichtsmaafsregeln geschmolzen werden. Die beste Art es wieder zu verflüssigen, sei die, das Präparat an einen 25° warmen Ort zu stellen.

Marignac⁴⁾ nimmt, wie erwähnt, zwei isomere Modificationen an. Als die eine derselben bezeichnet er die beim Erstarren des Anhydrides entstehenden, aber schnell sich verändernden Krystalle, welche kurze Zeit nach ihrer Bildung einen Schmelzpunkt von 18° haben und sich von selbst alsbald in eine sogar bei 100° nicht vollständig schmelzbare Masse verwandeln, die er als die zweite Modification des Anhydrides ausspricht. Er findet, was vor ihm schon Wach beobachtete, daß das Anhydrid in der Wärme das Ansehen durchfeuchteter Baumwolle annimmt und spricht die Vermuthung aus, daß letztere Modification unschmelzbar und die partielle Verflüssigung durch Condensation der entstandenen Dämpfe erfolgt sei.

Buff⁵⁾ findet den Schmelzpunkt verschieden, je nachdem das Anhydrid sich in offenen oder in geschlossenen Glasröhren befindet.

Schultz-Sellack⁶⁾ nimmt wie Marignac zwei isomere Modificationen des Anhydrids an. Während Marignac

1) Schweigger's Journ. für Chemie u. Phys. Bd. 50 (Jahrb. d. Chem. u. Phys. Bd. 20), S. 40.

2) Pogg. Ann. Bd. 16, S. 119.

3) Bd. 1, S. 465 (5. Aufl.).

4) *Ann. chim. et phys.* [3], T. 39, p. 184.

5) *Ann. d. Chem. u. Pharm. Ergänzungsbd.* 4, S. 151.

6) Pogg. Ann. Bd. 139, S. 480.

dieselben aus der verschiedenen Dauer des Erstarrtseins ableitet, führt sie Schulz-Sellack auf die verschiedene Art des Erstarrens zurück. Er führt nämlich an, daß eine bei 16° schmelzende Modification aus dem flüssigen Anhydride, dessen Temperatur bei diesem Vorgange constant bleibe, in klaren, prismatischen Krystallen anschiesse, während sich aus dieser Flüssigkeit auch weiße, undurchsichtige Krystalle absondern können, bei deren Ausscheidung die Temperatur nicht constant bleibe. Letztere bilden die andere Modification, welche erst bei 50° schmilzt. Er führt ferner an, es gehe die erste Modification in die zweite bei Temperaturen über, welche unter 25° liegen; über 25° entstehe die zweite Modification nicht. Die bei 50° stattfindende Verflüssigung ist seiner Auffassung nach keine einfache Schmelzung, sondern ein von einer Molekularveränderung begleiteter Vorgang.

Die nachstehend beschriebenen Versuche sprechen dafür, daß auch die in der neueren Zeit angestellten Beobachtungen nicht mit völlig reinem Anhydrid ausgeführt sein dürften, welches, wie der Verfasser gefunden, sich wesentlich anders als das mit selbst nur geringen Mengen von Hydrat vermischte Produkt verhält.

Darstellung des reinen Anhydrids.

Die Reindarstellung des Anhydrids bietet unerwartete Schwierigkeiten dar und glückt nur bei Beachtung besonderer Vorsichtsmaafsregeln. Dieser Proceß wird dadurch so erheblich erschwert, daß selbst bei recht vorsichtig geleiteter Destillation mit dem Anhydride leichter als man es vermuthen sollte, Dämpfe von Hydrat übergehen, auch flüssige Partikel fortgerissen, sowie längs der Wand fortgeschoben werden. Ferner ist der Zutritt kleiner Mengen Feuchtigkeit unvermeidlich, wenn die Umdestillation des gewöhnlichen Anhydrids nicht in zugeschmolzenen Apparaten ausgeführt wird.

Ich habe hierbei folgenden Weg eingeschlagen: Das durch mäßiges Erhitzen von rauchendem Vitriolöl bei Ab-

kühlung der Vorlage auf 12 bis 15° in flüssiger Form erhaltene unreine Anhydrid wird behufs partieller Reinigung in einer kleinen Retorte fractionirt destillirt, wobei über deren Hals ein gut anschliessendes Reagenzglas geschoben worden ist. Bei mäßiger Kühlung erhält man wiederum eine Flüssigkeit, welche indessen liquider, reiner als das erste Produkt ist und wie jenes bald darauf erstarrt. Dieselbe wird nun durch Destillation in einer knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasröhre gereinigt. Für diesen Zweck nehme ich dünnwandige Röhren von 6 bis 8^{mm} Durchmesser, deren Schenkel nicht kürzer als 20^{cm} sind, damit ein Ueberreissen von Flüssigkeitstheilen möglichst verhindert, ein Cohobiren dagegen ermöglicht wird. Am Ende des einen Schenkels wird durch Verengen der Röhre ein ca. 30^{mm} langes Gefäß gebildet, worin die bei den ersten Umdestillationen ausgeschiedenen Partien von Hydrat sich ansammeln, so daß sie durch Abschmelzen dieses Behälters leicht entfernt werden können.

Nachdem nun durch vorsichtige Destillation der größere Theil des Anhydrids in den anderen Schenkel übergeführt worden, wird derselbe zur Beseitigung des an der Glaswand noch haftenden, Hydrat enthaltenden Antheiles mit diesem Destillate gut ausgespült, worauf, nachdem diese Flüssigkeit zurückgegossen worden, die Destillation wiederholt wird. Der größte Theil des Hydrats verbleibt dann in dem erwähnten Reservoir, welches nun mit der Vorsicht abgeschmolzen wird, daß dabei nicht feuchte Luft in die Röhre eindringt.

Von diesem nun schon wesentlich reineren Produkte wird ein Theil durch gelindes Erwärmen überdestillirt, wobei ein heftiges Sieden nicht eintreten darf. Nachdem mit dieser Flüssigkeit der als Vorlage dienende Schenkel ausgespült, wird nun und zwar mit der größten Vorsicht ein Theil abdestillirt, wobei die Temperatur nur nahe bis zum Siedepunkte erhöht werden darf. Das erhaltene Destillat wird durch Erkalten, etwa durch Auftröpfeln von Aether, zum Erstarren gebracht und während einiger

Stunden im festen Zustande erhalten. Bei gelindem Erwärmen schmilzt nun der Regel nach das Produkt nicht vollständig wieder, vielmehr verbleiben in der Flüssigkeit weisse, undurchsichtige Flocken, welche sich leicht vereinigen und in dem oberen leeren Theile durch Adhäsion befestigen lassen. Im Falle die Menge dieses Residuums beträchtlicher sein sollte, schüttet man das ganze Produkt zurück und wiederholt die Destillation. Die von dem festen Residuum getrennte Flüssigkeit wird nun an den folgenden Tagen wiederum zum Erstarren gebracht und aufgethaut, wobei sich in der Regel mehrmals noch kleine Partikel dieses festen Residuums abscheiden. Hierbei bemerkt man, daß in dem Maasse, als die Menge dieser flockigen Theilchen geringer wird, die Krystalle schöner, klarer und regelmässiger gruppirt auftreten. Solche schliesslich keine derartige Residuen mehr absondernden Präparate habe ich nun länger als ein Jahr aufbewahrt. Dieselben erstarren auch jetzt noch zu klaren, durchsichtigen Krystallen, welche ohne Rückstand zu hinterlassen, wieder schmelzen. Hiernach glaube ich dieselben als rein betrachten zu dürfen.

Das in dem anderen Schenkel verbliebene Residuum verhält sich wie gewöhnliches Anhydrid und ist wie dieses nur partiell schmelzbar. Durch Vereinigung des reinen Anhydrides mit dem Rückstande entsteht wieder das Ausgangsprodukt.

Große Vorsicht ist bei der Trennung der beiden Röhrenschenkel durch Abschmelzen erforderlich, weil schon das Eindringen sehr geringer Mengen feuchter Luft die Bildung der erwähnten flockigen Massen veranlaßt. Die Trennung der Röhren ist indessen nicht erforderlich, denn das Präparat erhält sich auch unverändert in den mit einander communicirenden Schenkeln.

Eigenschaften. Das reine Anhydrid ist bei milder Lufttemperatur eine sehr liquide, völlig farblose Flüssigkeit. Dieselbe erstarrt bei langsamem Erkalten zu langen, durchsichtigen, prismatischen, dem Salpeter ähnlichen Krystallen,

welche völlig verschieden sind von den weissen, undurchsichtigen, asbestartigen Nadeln des gewöhnlichen Anhydrids. Die Krystalle schmelzen bei $14,8^{\circ}$ C. Um diesen Punkt zu ermitteln, wurde eine Anzahl das erstarrte Präparat enthaltende Röhren, welche um ein empfindliches Thermometer gruppiert waren, in ein größeres mit Wasser von circa 10° gefülltes Glas gebracht und der in allen Röhren gleichzeitig erfolgende Beginn des Aufthauens bei langsam vor sich gehender Steigerung der Temperatur beobachtet. Das benutzte Thermometer ist mit den sorgfältigst geprüften Instrumenten der Normal-Eichungscommission verglichen worden.

Das Anhydrid kann, wie ja auch die Schwefelsäurehydrate, unter Umständen ohne zu erstarren, unter seinen Schmelzpunkt erkaltet werden und wird dann plötzlich fest.

Als der Siedepunkt kann die Temperatur der Dämpfe des sorgfältig durch Destillation gereinigten Anhydrids angesehen werden, welches in einer genügend weiten, offenen Glasröhre siedet. Diese Temperatur beträgt bei einem Barometerstande von 337,6 par. Linien $46^{\circ},2$ C. Bei annähernd der gleichen, aber nicht so genau zu bestimmenden Temperatur findet das Sieden des in einer zugeschmolzenen, genügend weiten Röhre befindlichen reinen Anhydrids statt.

Die exacte Bestimmung der Dichte bietet wegen der erforderlichen Ueberführung der Flüssigkeit in tarirte Fläschchen, wobei die Aufnahme einer geringen Menge Feuchtigkeit kaum vermeidlich ist, Schwierigkeiten dar. Ich fand die Zahl 1,940 bei 16° C.

Um jeden Zweifel über die Natur der als reines Anhydrid geschilderten Substanz zu beseitigen, wurde eine Analyse derselben ausgeführt. Zu diesem Ende wurde der das zuvor erstarrte Anhydrid enthaltende Rohrabchnitt momentan nach der Abtrennung durch Ueberschieben eines sehr eng anschließenden, oben zugeschmolzenen Rohres verschlossen und mit Letzterem gewogen. Die von einander getrennten Röhren wurden sogleich in ein

etwas
Stöps
drid
dünn
fältig
Glüh
ser a

D
+ 0,
D
selbst
hat a
selbst
gänge
gehen
Ich k
tunge
Modi
rign
des
Modi
wie S
tur d
versch
halten
Präpa
von
Verbi
Meng
das p
sen E
gebni
zufüh
anges

etwas Wasser enthaltendes, mit sorgfältig eingeschliffenem Stöpsel versehenes Glas gestellt, woselbst nun das Anhydrid langsam Wasser anzog. Der aus der später verdünnten, zum Sieden erhitzten Lösung erhaltene, sorgfältig ausgewaschene Barytniederschlag wurde nach dem Glühen im Platintiegel nochmals mit angesäuertem Wasser ausgezogen. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

Substanz	schwefels. Baryt	Schwefelsäure
1,0870	3,178	1,0906
0,5730	1,678	0,5758.

Die Abweichung beziffert sich auf $+0,33$, respective $+0,66$ Proc.

Das reine Anhydrid zeigt, wie oben bereits bemerkt, selbst nach Verlauf eines Jahres noch dasselbe Verhalten, hat auch denselben Schmelzpunkt wie das frisch bereitete, selbstredend reine Präparat, und es ließen sich keine Vorgänge beobachten, welche auf eine mit der Zeit vor sich gehende Aenderung seines Molecularzustandes hindeuten. Ich kann mit Rücksicht auf die geschilderten Beobachtungen die Ansicht nicht theilen, daß mehrere isomere Modificationen dieses Anhydrids bestehen, daß, wie Margnac meint, in Folge der Zeit aus der beim Erstarren des Anhydrids zuerst entstandenen, leicht schmelzbaren Modification die unschmelzbare sich bildet, oder daß, wie Schultz-Sellack behauptet, je nach der Temperatur die eine oder die andere der durch ihre Schmelzpunkte verschiedenen Modificationen entstehen, resp. sich erhalten. Die Beobachtungen dieser Forscher dürften mit Präparaten ausgeführt worden sein, welche noch Reste von den so äußerst schwierig trennbaren hydratischen Verbindungen enthalten haben. Selbst sehr geringfügige Mengen letzterer Körper beeinflussen in auffallender Weise das physikalische Verhalten des Anhydrids, und um diesen Einfluß darzulegen, sowie die Abweichungen der Ergebnisse anderer früherer Beobachtungen hierauf zurückzuführen, sind die nachstehend beschriebenen Versuche angestellt worden.

Verhalten des gewöhnlichen Anhydrids.

Das durch gelindes Erhitzen von rauchendem Vitriolöl zunächst erhaltene Product, sowie das daraus durch Rectification gewonnene reinere Präparat werden, wie oben bemerkt, in flüssiger Form dann erhalten, wenn die Vorlage nur mäßig abgekühlt wird.

Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit die bekannten, weissen, nadelförmigen Krystalle ab, welche sich nach und nach bis zum Verschwinden der Flüssigkeit vermehren. Es ist zu bemerken, daß das Erstarren hier wesentlich langsamer als bei einer homogenen Substanz, z. B. beim reinen Anhydrid, von Statten geht. Wird nun nach Verlauf von etwa einer Stunde das Rohr in Wasser von circa 30° getaucht, so schmilzt der noch mit Mutterlauge durchfeuchtete feste Inhalt schon nicht vollständig wieder, selbst dann nicht, wenn derselbe bis zum Sieden der entstandenen Flüssigkeit erhitzt wird. Größer noch ist die Menge des umgeschmolzenen, gallertartigen Residuums, wenn das Erwärmen erst nach längerer Zeit, nachdem das Erstarren vollständig stattgefunden hat, vorgenommen wird. In jedem Falle wird ein Theil der Masse flüssig und zwar selbst bei Präparaten, welche über ein Jahr alt sind.

Wenn dagegen die Erkaltung dieses flüssigen Anhydrids nicht langsam von Statten geht, sondern, etwa durch Auftröpfeln von Aether, beschleunigt wird, so bilden sich anfangs nicht diese weissen, langsam wachsenden Nadeln, sondern es entstehen klare, durchsichtige Prismen, wie solche aus dem erkaltenden reinen Anhydride sich aussondern. Dieselben verhalten sich auch im Uebrigen wie reines Anhydrid und schmelzen meistens ohne Spur von Rückstand zu hinterlassen, vorausgesetzt, daß der Schmelzversuch vor Abscheidung anderer, später erstarrender Körper angestellt wird. Aus der Mutterlauge bilden sich später die weissen undurchsichtigen Krystallaggregate, welche beim Erwärmen partiell schmelzen und gallertartige Residuen hinterlassen.

Anh
hat,
oder
nun
Men
abm
hälft
starr
Gem
nige
halte
I
die
wich
des
Schr
zwar
einig
dung
Sie
beim
nach
völlig
I
selbs
sich
desha
im r
des
schul
Beim
das
in d
wird
frisch
bares
Pogg

Wenn man das zu diesen Versuchen bestimmte unreine Anhydrid in eine knieförmige Glasröhre eingeschmolzen hat, so kann man durch vorsichtige Destillation leicht mehr oder weniger reinere Producte darstellen, an denen sich nun beobachten läßt, wie mit zunehmender Reinheit die Menge des verbleibenden unschmelzbaren Residuums sich abmindert. Ist das Beigemisch von Hydrat nur noch verhältnißmäßig gering, so resultirt beim Erwärmen der erstarrten Masse ein bei milder Lufttemperatur halbflüssiges Gemisch, oder eine Flüssigkeit, in welcher mehr oder weniger Flocken von weißer, undurchsichtiger Substanz enthalten sind.

Die weiße, ungeschmolzene Substanz hat nun die für die Deutung des Verhaltens jener unreinen Anhydride wichtige Eigenschaften, daß sie einmal in der Umgebung des Anhydrids fest geworden, darin nicht wieder zum Schmelzen gebracht werden kann, ferner, daß sie sich zwar im flüssigen Zustande mit dem reinen Anhydrid vereinigt, nach der beim Erstarren stattgefundenen Abscheidung aber nicht wieder, oder doch nur wenig darin sich löst. Sie nimmt viel Anhydrid auf, und die Gallerte, welche beim Erwärmen des unreinen Anhydrids verbleibt, erstarrt nach dem Abgießen der vorhandenen Flüssigkeit zu einer völlig undurchsichtigen, weißen, spröden Masse.

Diese Substanz ist für sich schwer flüchtig und schmilzt selbst nicht beim plötzlichen Erhitzen. Sie verflüchtigt sich aber merklich mit den Dämpfen des Anhydrids, und deshalb ist es so schwierig, Letzteres durch Destillation im reinen Zustande darzustellen. Sie ist ein Gemengtheil des gewöhnlichen Anhydrids, und es verzögert der Ueberschuß des Anhydrids ihre Abscheidung beim Erkalten. Beim plötzlichen Abkühlen scheidet sie sich später als das reine Anhydrid aus, welches Letztere, wie beschrieben, in den charakteristischen Krystallen dabei auftritt. Es wird überhaupt schwieriger fest, und deshalb hinterläßt frisch erstarrtes unreines Anhydrid weniger unschmelzbares Residuum als länger erstarrtes.

Bei einem gewissen Wärmegrade scheidet dieser Körper sich aus dem flüssigen Anhydride nicht ab und deshalb erhält sich, wie schon Bussy¹⁾ (1824) fand, dessen Angabe ich nur bestätigen kann, das Anhydrid über 25° C. flüssig. Schultz-Sellack hält den unter dieser Temperatur sich bildenden, wie er anführt, erst bei 50° wieder schmelzbaren Körper für die β -Modification des Anhydrids, dessen Entstehung aus der α -Modification an diese Temperaturgränze geknüpft sey.

Mit Rücksicht auf die geschilderten Eigenschaften des reinen Anhydrids kann ich mich nur gegen die Annahme isomerer Modificationen desselben aussprechen, wobei ich bemerke, daß auch das früher beobachtete Verhalten des für rein gehaltenen Anhydrids sich aus den angenommenen verschiedenen Modificationen nicht genügend erklären läßt.

Es ist eine früher bekannt gewesene Thatsache, daß selbst mehr als ein Jahr altes Anhydrid nicht vollkommen unschmelzbar ist. Die zur Erklärung der Veränderung des Schmelzpunktes angenommene Umbildung des leicht schmelzbaren Anhydrids in eine andere Modification hätte sich dann selbst nach so langer Zeit nicht vollständig vollzogen, was durch analoge Vorgänge nicht wahrscheinlich gemacht wird. Unerklärt bleibt es auch, weshalb gewisse Präparate mehr oder weniger als andere von gleichem Alter schmelzbar sind. Ferner läßt Marignac's Erklärung der partiellen Schmelzung seines Anhydrids durch die Annahme, daß dasselbe sich in Folge der Verdichtung entstandener Dämpfe partiell verflüssige, die Frage unbeantwortet, weshalb die Verflüssigung schließlich nicht von Statten geht, wenn das Präparat genügend lange Zeit der Temperatur ausgesetzt bleibt, bei welcher die Schmelzung alsbald begann. Ich habe eine Glasröhre, in welcher gewöhnliches Anhydrid eingeschmolzen war, während vieler Stunden ganz unter Wasser von einer solchen Temperatur getaucht, daß eine partielle Schmelzung erfolgte, habe nicht beobachtet, daß die Gallerte verschwand. Es ist nicht

1) Ann. chin. et phys. T. 26, p. 411.

einzusehen, weshalb die von Marignac angenommene Verdampfung und Verdichtung nicht schliesslich die Verflüssigung der ganzen Masse bewirken sollte.

Diese Thatsachen erklären sich einfach aus dem Gehalte des gewöhnlichen Anhydrids an hydratischen Verbindungen, welche bei den Destillationsprocessen so leicht mit den Dämpfen des Anhydrides übergehen. — Welch' geringe Menge von Feuchtigkeit schon ausreicht, um dem reinen, völlig schmelzbaren Anhydride die Eigenschaften des gewöhnlichen zu ertheilen, geht daraus hervor, daß die beim Oeffnen und Zuschmelzen einer das reine Präparat enthaltenden Glasröhre zutretende Feuchtigkeit schon die Bildung reichlicher Mengen der unschmelzbaren, hydratischen Verbindung herbeiführen kann.

Bemerkungen über einige intermediäre Producte, welche zwischen dem Anhydride und den bekannten Hydraten stehen.

In dem reinen Anhydride entsteht durch Aufnahme von wenig Feuchtigkeit ein unschmelzbarer Körper, welcher, wenn er nur in geringen Mengen vorhanden, in der Flüssigkeit in Form von Flocken vertheilt ist, die sich in dem oberen Theile der Röhre leicht zum Adhäriren bringen lassen. Bei grösseren Mengen dagegen bildet sich eine mehr cohärente Masse, mit welcher ein Theil des Anhydrides dann zu einer Gallerte sich vereinigt.

Der auf diese Weise aus dem Anhydride abgeschiedene Körper ist schneeweiss, undurchsichtig und unschmelzbar. Er verflüchtigt sich bei gelindem Erhitzen unter Hinterlassung einer nur sehr geringen Menge flüssigen Residuums, verdampft bei stärkerer Hitze vollkommen, wobei er sich wohl etwas zusammenballt, aber nicht schmilzt. In einem genügend reinen Zustande liefs er sich bis jetzt nicht darstellen, so daß seine Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Jedenfalls ist, wie aus seiner Entstehung geschlossen werden muß, der Wassergehalt ein sehr kleiner.

Diese hydratische Verbindung ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Anhydrids und bedingt dessen Eigenthümlichkeiten. Kleine Mengen derselben treten in dem schon verhältnißmäßig reinen Anhydride als Flocken auf; größere Mengen verursachen die Bildung gallertartiger Körper, und unter Umständen kann ein Präparat wohl größtentheils oder ganz aus diesem Körper bestehen. Sein Auftreten in dem mit nicht besonderer Vorsicht dargestellten Anhydride ist auf seine Flüchtigkeit mit den Anhydriddämpfen zurückzuführen. Die partielle Unschmelzbarkeit des erstarrten unreinen Anhydrids findet ihre Erklärung in dem Umstande, daß obiger Körper, einmal fest geworden, sich nicht wieder in dem Anhydride auflöst.

Außer diesem wohl das Minimum von Wasser enthaltenden Hydrate existirt noch ein anderes, welches sich im reineren Zustande darstellen ließe.

Wenn nämlich gewöhnliches Anhydrid nach und nach mit kleinen Partien englischer Schwefelsäure versetzt wird, so entstehen Gemische, welche beim Siedepunkte des Anhydrids mehr und mehr, schließlicb vollständig schmelzbar sind und welche beim Erkalten auf gewöhnliche Lufttemperatur zum größeren oder geringeren Theile und bei gewissen Mengen des Zusatzes völlig flüssig bleiben. So ist z. B. ein aus 33 Th. Anhydrid und 6,5 Th. englischer Schwefelsäure bestehendes Gemisch in der Wärme flüssig, erstarrt aber größtentheils in der Kälte wieder, während weniger Hydrat enthaltende Gemische beim Erwärmen einen gallertartigen Rückstand hinterlassen.

Durch vorsichtiges Hinzufügen kleiner Mengen englischer Schwefelsäure zu einem solchen in der Wärme flüssigen Gemische läßt sich nun ein Product darstellen, welches bei Abkühlung auf die gewöhnliche Lufttemperatur nur noch sehr geringe Mengen von der gallertartigen Substanz ausscheidet, oder bei welchem der Punkt der Sättigung gerade erreicht, nach der andern Seite aber auch nicht überschritten ist.

Aus einer solchen Flüssigkeit scheiden sich bei 8–10°

spieß
Mutt
gallen
Uebe
weil
Kryst
größ
perat
von M
ursac
D
perat
stark
stallir
darauf
Theile
weiß
Dunst
Flüssi
Di
zweisch
dem
Mits
unters
ist.
seiner
mische
Annab
Di
drids

Hi

spiefsige Krystalle ab, welche nach dem Abgießen der Mutterlauge unter Hinterlassung einer nur geringen Menge gallertartigen Rückstandes schmelzen. Es ist hierbei ein Ueberschuß von englischer Schwefelsäure zu vermeiden, weil schon kleine Mengen davon die Ausscheidung dieser Krystalle beim Abkühlen der Flüssigkeit verhindern und größere Mengen die Bildung des bei gewöhnlicher Temperatur festen, in dünnen Lamellen sich abscheidenden, von Mitscherlich entdeckten Hydrats $H_2SO_4 \cdot SO_2$ verursachen.

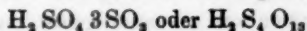
Der in Rede stehende Körper ist bei milder Lufttemperatur ein dickflüssiges Liquidum, welches an der Luft stark raucht, die Dichte 1,983 hat und bei $8-10^\circ$ krystallinisch erstarrt. Beim gelinden Erwärmen dunstet daraus Anhydrid ab, und es zeigen sich in dem oberen Theile der das Präparat einschließenden Glasröhren oft weißse, unschmelzbare Krystallnadeln, welche aus den Dünsten des Anhydrids und der dort haftenden dünnen Flüssigkeitsschicht entstanden sind.

Dieser Körper steht hinsichtlich seines Wassergehaltes zwischen dem oben beschriebenen unschmelzbaren und dem gleichfalls festen, aber schmelzbaren Hydrate von Mitscherlich, von denen er sich physikalisch dadurch unterscheidet, daß er bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Diese Eigenschaft, sowie namentlich die Constanz seiner Zusammensetzung, welche durch eine einfache chemische Formel ausgedrückt werden kann, rechtfertigen die Annahme, daß derselbe ein besonderes Hydrat ist.

Die Analyse, in ähnlicher Weise wie die des Anhydrids ausgeführt, ergab folgende Resultate:

Substanz	Schwefels. Baryt	SO_2 in Procenten
1,050	2,900	94,78
1,148	3,161	94,56
1,615	4,465	94,88.

Hiernach wird die Zusammensetzung durch die Formel:



welche einen Gehalt von SO_3 :

94,69 Proc.

erfordert.

Eine hiermit nahe übereinstimmende Zusammensetzung haben die Flüssigkeiten, welche sich einerseits in dem noch etwas gallertartiges Residuum enthaltenden Gemische und andererseits in den Produkten befinden, aus welchen sich in Folge eines geringen Ueberschusses von englischer Schwefelsäure kleine Partien der blättrigen Krystalle des Mitscherlich'schen Hydrats abgeschieden haben.

Die von der Gallerte abgeschiedene Flüssigkeit zeigte einen Gehalt

von SO_3 : 94,52 Proc.
94,55 Proc.

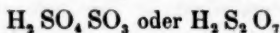
die andere, von den Krystallen getrennte Flüssigkeit enthielt

an SO_3 : 94,01 Proc.
93,87 Proc.

Es wurde auch eine Analyse der blättrigen, durch Auflegen auf einen trockenen Ziegelstein (unter dem Exsiccator) von der anhaftenden Säure befreiten Krystalle ausgeführt, wobei sich Folgendes ergab:

Substanz	Schwefels. Baryt	SO_3 in Procenten
1,155	3,035	90,14
0,882	2,306	89,68.

Demnach sind sie nach der Formel



zusammengesetzt, welcher ein Gehalt von

89,88 Proc. SO_3

entspricht.

Wie die Analyse der zuletzt erwähnten Flüssigkeiten erkennen läßt, so löst das beschriebene flüssige Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur weder erhebliche Mengen des festen unschmelzbaren, noch des Mitscherlich'schen Hydrats auf. In der Wärme dagegen werden erheblich größere Quantitäten von ersterem gelöst, und daher er-

starr
sich
Anh
frühe
schm
viel
enth
je w

VIII
von

Hr.
Titel
gege
mech
sen
ich
Buch
geno
Weis
Band
in ei
einer
zum
verfl
dem
Einw
seyn
folge
1) D

starren solche Gemische beim Erkalten. Hieraus erklärt sich dann auch das Verhalten der an Hydrat reicheren Anhydridgemische, daß sie, ob kurz zuvor oder bereits früher erstarrt, in der Wärme fast ganz oder vollständig schmelzen, während diejenigen Gemische, welche nicht so viel Wasser als zur Bildung dieses Hydrats nöthig ist, enthalten, um so weniger festen Rückstand hinterlassen, je weniger Wasser sich darin befindet.

VIII. *Bemerkungen zu dem Aufsätze des Hrn. von Oettingen über Temperatur und Adiabate; von R. Clausius.*

Hr. von Oettingen hat in einem unter dem obigen Titel veröffentlichten Aufsätze¹⁾ verschiedene Einwände gegen meine Behandlung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie erhoben. Es haben über diesen Satz schon vielfache Discussionen stattgefunden und ich habe im ersten Bande der zweiten Auflage meines Buches über die mechanische Wärmetheorie Gelegenheit genommen, dieselben näher zu beleuchten. In gleicher Weise gedenke ich auch den erst nach Abschluß jenes Bandes erschienenen Aufsatz des Hrn. von Oettingen in einem späteren Bande meines Buches zum Gegenstande einer specielleren Besprechung zu machen. Da aber bis zum Erscheinen dieses Bandes noch eine ziemliche Zeit verfließen wird, und ein so langes Schweigen vielleicht zu dem Glauben Veranlassung geben könnte, daß ich die Einwände als richtig anerkenne, so möge es mir gestattet seyn, schon jetzt einige kurze Bemerkungen darüber hier folgen zu lassen.

1) Diese Ann. Ergänzungsband VII, S. 83.

Ich habe in meinen Entwicklungen den Uebergang von Wärme aus einem Körper von einer Temperatur in einen Körper von einer anderen Temperatur als einen Vorgang bezeichnet, bei welchem Wärme von einer Temperatur in Wärme von einer anderen Temperatur verwandelt werde. In Bezug hierauf sagt Hr. von Oettingen auf S. 127: „Ich finde schon den Ausdruck *Wärme von einer Temperatur* sehr bedenklich, denn das wäre *eine lebendige Kraft von einer lebendigen Kraft anderer Art*, welches zu keiner klaren Vorstellung führt.“

Dagegen muß ich geltend machen, daß, wenn in einem Falle wenige Atome sich so bewegen, daß jedes Atom eine verhältnißmäßig große lebendige Kraft hat, und in einem anderen Falle viele Atome sich so bewegen, daß jedes Atom eine verhältnißmäßig kleine lebendige Kraft hat, dann die gesammte lebendige Kraft aller Atome in beiden Fällen gleich seyn kann, während doch die Art der Bewegung offenbar verschieden ist. Wenn ich nun die eine Bewegung als Wärme von höherer Temperatur und die andere als Wärme von niederer Temperatur bezeichne, so glaube ich nicht, daß von dieser Unterscheidung mit Recht gesagt werden kann, es lasse sich mit ihr keine klare Vorstellung verbinden.

Nachdem Hr. von Oettingen in obiger Weise über den von mir angewandten Begriff der Temperatur einer Wärmemenge gesprochen hat, ist es nicht zu verwundern, wenn er weiterhin (S. 129) sagt: „Wie aber eine Ueberführung von kalt zu warm durch Entstehung einer Wärmemenge compensirt werden könne, das ist nach meiner Meinung nicht zu verstehen.“ Nun bildet aber gerade diese hier erwähnte gegenseitige Compensation eines Wärmeüberganges und einer Verwandlung von Wärme in Arbeit oder von Arbeit in Wärme die Grundlage meiner ganzen auf diesen Gegenstand bezüglichen Betrachtung, und wenn schon die Grundlage von Hrn. von Oettingen als unverständlich bezeichnet wird, so sind auch die übrigen von ihm erhobenen Einwände leicht erklärlich.

I
spre
auf
ders
E

IX.

De
Ber
klein
von
ner
lich
S
einer
welch
Eis
trach
lohn
Glei

welch

die
I
der
beid

1) S
2) A

Ich glaube daher für jetzt von einer speciellen Besprechung der einzelnen Einwände absehen und mich auf die Erklärung beschränken zu können, daß ich keinen derselben für gerechtfertigt halte.

Bonn, September 1876.

IX. Ueber die kleinste Ablenkung im Prisma; von E. Lommel.

Der im 158. Bande dies. Ann. S. 651 von Herrn F. W. Berg gegebene analytische Beweis des Satzes von der kleinsten Ablenkung im Prisma unterscheidet sich in nichts von dem Beweise F. Eisenlohr's¹⁾, welcher in Wallner's Lehrbuch der Experimentalphysik (3. Aufl.) ausführlich mitgetheilt ist.

Schon lange vor Eisenlohr hat übrigens E. Bary²⁾ einen elementaren analytischen Beweis bekannt gemacht, welcher sich auf dieselben Gleichungen gründet wie der Eisenlohr'sche, und nur in dem daran geknüpften Betrachtungen davon abweicht. Sowohl Bary als Eisenlohr bilden nämlich die *Summe* und *Differenz* der beiden Gleichungen

$$1) \sin i = n \sin r \quad \text{und} \quad 2) \sin i' = n \sin r',$$

welche im Vereine mit

$$3) r + r' = \alpha \quad \text{und} \quad 4) d + \alpha = i + i'$$

die Grundbedingungen des Problems ausdrücken.

Ein neuer zu derselben Kategorie gehöriger Beweis ist der folgende, welcher das *Product* und die *Differenz* der beiden Gleichungen (1) und (2) zu Rathe zieht.

1) Schlömilch's Zeitschrift, XII. Jahrg. S. 438, 1867.

2) *Annal. de chim. et phys. T. XLVII*, p. 88. Pogg. Ann. Bd. XXVI, S. 170. 1832.

Multiplieirt man nämlich diese beiden Gleichungen mit einander, so erhält man

$$\cos(i - i') - \cos(i + i') = n^2 [\cos(r - r') - \cos(r + r')],$$

oder

$$\sin^2 \frac{1}{2}(i + i') - \sin^2 \frac{1}{2}(i - i') = n^2 \sin^2 \frac{1}{2}(r + r') - n^2 \sin^2 \frac{1}{2}(r - r'),$$

oder mit Berücksichtigung von (3):

$$5) \quad \sin^2 \frac{1}{2}(i + i') = n^2 \sin^2 \frac{1}{2} \alpha + \sin^2 \frac{1}{2}(i - i') - n^2 \sin^2 \frac{1}{2}(r - r').$$

Ein Blick auf die Gleichung

$$6) \quad \cos \frac{1}{2}(i + i') \sin \frac{1}{2}(i - i') = n \cos \frac{1}{2}(r + r') \sin \frac{1}{2}(r - r'),$$

welche durch Subtraction der Gleichungen (1) und (2) erhalten wird, zeigt aber, daß der absolute Werth von $\sin \frac{1}{2}(i - i')$ nicht kleiner seyn kann als derjenige Werth von $n \sin \frac{1}{2}(r - r')$, und daß demnach die zur Rechten von (5) vorkommende Differenz

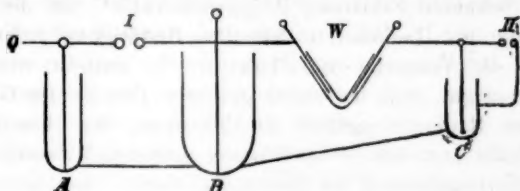
$$\sin^2 \frac{1}{2}(i - i') - n^2 \sin^2 \frac{1}{2}(r - r')$$

niemals negativ ist. Der Werth von $\sin^2 \frac{1}{2}(i + i')$, und darum auch vermöge (4) der Werth der Ablenkung d ist daher ein Minimum, wenn diese Differenz verschwindet, was nur möglich ist für $i = i'$ und $r = r'$.

X. Ueber die Momentan-Beleuchtung bei Beobachtung der Lichtwellenschlieren; von E. Mach.

Bei Ausführung der im Wiener Akademischen Anzeiger vom 4. Mai 1876 beschriebenen Versuche wurde eine Regulirung der Momentan-Beleuchtung verwendet, welche von der Töpler'schen etwas verschieden ist. Dieselbe ist in der Versammlung des naturwissenschaftlichen Vereins „Lo-

tos“ am 6. Mai und später noch wiederholt mit günstigem Erfolg demonstriert worden. Die Wellen kamen dabei viel regelmäßiger und wechselten weniger in den Dimensionen als ich das bei dem Töpler'schen Verfahren beobachtet hatte.



Die Entladung einer Flasche *A* in eine vielmal größere Flasche *B* liefert bei *I* den Wellenfunkeln. Die Flasche *B* giebt ihre Ladung durch einen Wasserwiderstand *W* an die kleine Flasche *C* ab, welche sich mit einer Verspätung bei *II* entladet und den Beleuchtungsfunkeln liefert. Der Widerstand *W* besteht aus einer geknickten engen Glasröhre, in deren Wasserinhalt Drähte beliebig weit eingeschoben werden können. Vergrößerung des Widerstandes *W* und der Flasche *C* vergrößert natürlich die Verspätung. Dieser Widerstand wurde auch bei den im Akadem. Anzeiger No. XV (1876) beschriebenen Versuchen verwendet.

Ich habe auch versucht die mechanische Arbeit der Welle selbst, nachdem sie einen gewissen Weg zurückgelegt hat, zur Auslösung der Beleuchtung zu verwenden. Dadurch wurde die volle Regelmäßigkeit erzielt. Diese Versuche sind nicht ganz mißlungen, lassen aber noch viel zu wünschen übrig.

**XI. Notiz über ein Radiometer-Experiment;
von Dr. Hugo Krüfs in Hamburg.**

Die bekannte Erklärung Poggendorff's¹⁾ für die Bewegung des Radiometers hat ihre Bestätigung gefunden durch die Versuche von Finkener²⁾, mittelst welcher dieser zeigte, daß bei einem gewissen Drucke des Gases in dem Radiometergefäße ein Maximum der Bewegung stattfindet und daß bei noch weiter getriebener Evacuierung eine Verlangsamung der Bewegung eintritt, daß bei stärkerem Druck folglich ebenfalls die Drehung des Radiometers langsamer wird. Das Radiometer steht demgemäß still, wenn der innere Widerstand desselben gleich dem Ueberdruck ist, welcher auf die schwarzen, resp. stärker erwärmten Flächen stattfindet. Bei den gewöhnlichen Radiometern tritt dieser Umstand sehr bald ein, doch ist es denkbar, daß bei anderen Dimensionen des Instrumentes noch bei stärkerem Luftdruck eine Bewegung stattfindet, ja daß sogar in gewöhnlicher unverdünnter Luft eine Bewegung durch Bestrahlung eintritt³⁾.

Da der Widerstand der Luft in diesem Falle sehr groß ist, so muß man ziemlich große Radiometerflügel anwenden, um eine große erwärmte Luftschicht zu erhalten, und die Arme des Radiometerkreuzes nicht zu kurz machen; außerdem muß diese Vorrichtung möglichst leicht sein und

- 1) Poggendorff, Das Radiometer von Crookes. Diese Annalen Bd. CLVI, S. 488.
- 2) R. Finkener, Ueber das Radiometer von Crookes. Diese Ann. Bd. CLVIII, S. 572.
- 3) Bei dem durch Berthold's „Notizen zur Geschichte des Radiometers“ (diese Ann. Bd. CLVIII, S. 423) wieder bekannt gewordenen Versuche Michell's scheint der Kasten, welcher den drehbaren Balken enthielt, auch nicht evacuirt worden zu seyn, wenigstens sagt Berthold nichts hierüber und auch in Priestley's Geschichte der Optik, übersetzt von G. S. Klügel (Leipzig 1776), S. 282, finde ich nichts über diesen Punkt.

sehr wenig Reibung durch die Aufhängung haben. Ich construirte deshalb ein Radiometer, indem ich vier runde, dünne Glimmerscheiben von 162^{mm} Durchmesser an ein leichtes Holzkreuz befestigte, so daß die Mitte der Glimmerscheiben von dem Mittelpunkte des Kreuzes 200^{mm} entfernt waren. Die eine Seite der Platte wurde geschwärzt, die andere mit dünnem weißen Papier beklebt. Das mit den Scheiben 20^{er} schwere Kreuz schwebt mit einem Hütchen auf einer Stahlspitze und ist sehr beweglich; der geringste Luftzug setzt es in Bewegung, so daß man die Versuche mit diesem Instrument sehr vorsichtig anstellen muß; ich entfernte mich von demselben bei der Beobachtung so weit wie möglich, um nicht durch mein Athmen das Experiment zu stören.

Ich stellte nun eine mit einem Reflector versehene Oelampe in einer Entfernung von ca. 60^{cm} vom Ende der Flügel so auf, daß die schwarzen Flächen bestrahlt wurden; dann nahm dieses Radiometer eine Bewegung an von etwa einer Umdrehung in der Minute und zwar: *die schwarzen Flächen voraus*, also in entgegengesetzter Richtung wie die gewöhnlichen Radiometer bei Einwirkung von Wärmestrahlen. Um zu constatiren, ob auch der in der Nähe der Lampe statthabende Luftstrom nach oben die Ursache dieser Bewegung sei, schaltete ich zwischen Lampe und Radiometer eine Glasplatte ein, worauf die Bewegung sich nicht änderte. Ich kam nun auf den Gedanken, daß der durch die Erwärmung der schwarzen Flächen vor ihnen entstehende aufsteigende Luftstrom in freier Luft stärker sein könne, als wenn das Radiometer in ein Gefäß eingeschlossen ist, in welchem dieser Luftstrom sofort einen Widerstand an den Wandungen findet, so daß also in diesem Falle ein Minderdruck auf die schwarzen Flächen stattfinden würde, welcher den durch die stärkere Erwärmung der vorliegenden Luftschicht auf dieselben hervorgerufenen Ueberdruck überwiegen könne. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, schloß ich das Radiometer von drei Seiten durch Bretter ein und legte auf dieselben ein

viertes Brett, so daß der Raum nach oben dicht über den Flügeln abgeschlossen war. Von der offenen Seite her liefs ich die Strahlen einfallen und bei derselben Lampe in derselben Entfernung wie bei dem ersten Versuche, drehte sich nun das Radiometer ziemlich schnell in gewöhnlicher directer Richtung, d. h. *die weissen Flächen vorans*; die Geschwindigkeit war eine Umdrehung in 23 Sekunden. Auch bei weiterer Entfernung der Lampe bis zu 1,20 Meter bewegte sich das Radiometer, wenn auch natürlich langsamer, jedoch sehr constant.

Ich entfernte nun vorsichtig das obere Brett und erwartete eine Umkehr der Bewegung. Diese trat aber nicht ein, sondern das Radiometer drehte sich in derselben Richtung und mit derselben Geschwindigkeit fort wie vorher. Hierauf nahm ich die Seitenwände fort und es stellte sich alsdann die Bewegung in umgekehrter Richtung ein, nachdem eine kurze Zeit hindurch Stillstand gewesen war. Als die Seitenwände wieder ersetzt wurden, entstand wieder die directe Bewegung.

Es zeigt sich somit eine Abhängigkeit der Bewegung von dem Gefäfs, welches das Radiometer umgiebt. Aus den von Finkener¹⁾ entwickelten Formeln folgt, daß die Schnelligkeit der Bewegung des Radiometers abnimmt mit dem Wachsen der Entfernung der Flügel von der Wand, und er wies dieses auch durch das Experiment nach; in einem 64^{mm} weiten Cylinder brauchte ein Radiometerkreuz 55 Sekunden zu einer Umdrehung, in einem 79^{mm} weiten Rohre bei fast demselben Luftdruck 65 Sekunden. Nach den oben angeführten Versuchen scheint es wahrscheinlich, daß diese Behauptung noch weiter ausgedehnt werden kann, in der Weise nämlich, daß bei gänzlichem Fehlen der Wandung (oder bei verhältnißmäfsig sehr grofszer Entfernung derselben) eine Bewegung in entgegengesetzter Richtung eintritt. Daraus würde zu schliefsen sein, daß bei allmählicher Vergröfszerung der Radiometerkugel die

1) A. a. O. S. 589.

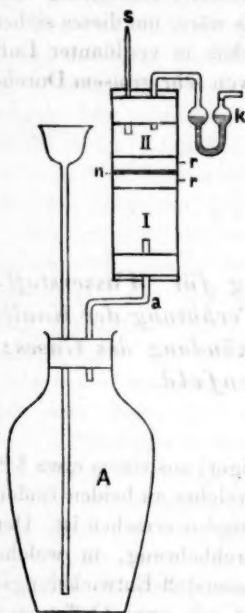
Bewegung des Kreuzes immer langsamer werden wird, daß bei einer gewissen Entfernung der Wandung von den Flügeln Stillstand und bei noch größerer Entfernung eine rückläufige Bewegung eintreten. Es wäre, um dieses sicher zu constatiren, wünschenswerth, daß in verdünnter Luft Radiometer-Versuche mit Gefäßen von sehr großem Durchmesser angestellt würden.

XII. Sicherheits-Vorrichtung für Wasserstoff-Entwicklungsapparate zur Verhütung der Knallgas-Explosionen bei der Entzündung des Gases; von Max Rosenfeld.

Dieselbe besteht (s. umstehende Figur) aus einem etwa 8^{cm} langen und 3^{cm} weiten Glasrohre, welches an beiden Enden mit einem Kork- oder Kautschukpfropfen versehen ist. Der eine dieser Pfropfen hat eine Durchbohrung, in welche das Ausströmungsrohr *a* eines Wasserstoff-Entwicklungsapparates *A* paßt; der andere ist mit zwei Oeffnungen versehen, zur Aufnahme eines zugespitzten Röhrchens *s* und einer U-förmig gebogenen Kugelhöhle *k*, welche bis zur Hälfte der Kugeln etwa mit Wasser gefüllt ist. Das Volumen der Röhre ist durch eine Querwand aus fünf übereinanderliegenden feinmaschigen Drahtnetzen¹⁾, welche durch zwei Korkringe *r* und *r*₁ festgehalten und aneinander

- 1) Das Drahtnetz, das ich bei der Zusammenstellung des Apparates verwendete, hatte bei einer Drahtdicke von 0^{mm},1 neun Maschen auf einem □^{mm}. Ein einzelnes Drahtnetz als Querwand benutzt, zeigte sich wirkungslos, und der ganze Wasserstoff-Entwicklungsapparat ging bei der Entzündung in Trümmer. Als ich den Versuch mit fünf übereinander liegenden Netzen wiederholte, gelang derselbe aber auf das Vollkommenste.

gepresst werden, so abgetheilt, daß der obere Raum II etwa den dritten Theil des Ganzen ausmacht.



Wird nun im Gefäße A Wasserstoff entwickelt, so kann man zu jeder Zeit das aus der Oeffnung *s* entweichende Gas entzünden, ohne daß die geringste Gefahr einer Knallgas-Explosion zu befürchten wäre; die Entzündung kann sich nämlich nur auf das im Raume II etwa vorhandene Gemenge von Wasserstoff und Luft erstrecken, da die Drahtnetz wand eine Fortpflanzung derselben in das Innere verhindert. Die Kugelhöhre *K* ermöglicht dem explodirenden Knallgase eine gewisse Ausdehnung.

Der Apparat beseitigt also jede Gefahr durch zu frühes Entzünden von Wasserstoff aus Entwicklungsgefäßen und ermöglicht die genaue Ermittlung des

Zeitpunktes, wann nur reiner Wasserstoff der Oeffnung entströmt, ohne den geringsten Verlust an Gas, da bei der Entzündung die Flamme mit einer kleinen Explosion immer verlöscht, so lange noch Luft beigemengt ist.